

**UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**



# **Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte - Alter do Chão: Contribuição dos Solos**

**Andreia Isabel de Almeida Rebelo**

**Projeto de Investigação**

**Mestrado em Geologia Aplicada**

**Especialização em Hidrogeologia**

**Trabalho realizado sob a supervisão de  
Doutora Maria do Rosário Carvalho (FCUL)**

**2016**

**UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**



# **Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte - Alter do Chão: Contribuição dos Solos**

**Andreia Isabel de Almeida Rebelo**

**Projeto de Investigação**

**Mestrado em Geologia Aplicada**

**Especialização em Hidrogeologia**

**Trabalho realizado sob a supervisão de  
Doutora Maria do Rosário Carvalho (FCUL)**

**2016**

## **Agradecimentos**

À minha orientadora Doutora Maria do Rosário Carvalho da Faculdade de ciências da Universidade de Lisboa. O meu obrigado pela orientação ao longo de todo o trabalho laboratorial e escrita da dissertação, como também, pela sua disponibilidade, paciência, dedicação, compreensão, e pelos conhecimentos que me transmitiu.

A todas as pessoas que me ajudaram durante o meu trabalho laboratorial, a Doutora Ana Janeiro e à Doutora Vera Lopes.

A todos os professores do mestrado que fizeram parte do meu percurso académico e pelos conhecimentos transmitidos ao longo do mesmo.

Finalmente por último, e como os últimos são os primeiros, agradecer à minha família, por estarem sempre comigo e por tudo o que me proporcionaram ao longo da vida, pelo constante apoio e compreensão e pelo encorajamento incondicional para prosseguir os meus sonhos.

## Abstract

The Water Mass Monforte - Alter do Chão has high levels of nitrates. The waters have nitrate concentrations above 50 mg / L.

The research project aimed at identifying the source of nitrates, the pollution sources and processes involved in the nitrogen cycle.

Water and soil samples were collected and used geochemical tools, it became joint interpretation of physicochemical analysis and isotopic analysis of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  to distinguish the sources of pollution. They used data from two previous campaigns (2010 and 2011) Carvalho *et al.*, (2011). In the laboratory, the soils were subjected to leaching.

It has facies bicarbonate calc-magnesian and calcium bicarbonate. Introducing temperature between 19.3 and 33.5 ° C, pH between 6.520 and 8.75 and electrical conductivity between 424 and 1153 S/cm.

The waters have  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic ratios of 4.19‰ and 12.41‰, and  $\delta^{15}\text{N}$  between 3.44‰ and 19.38‰,  $\delta^2\text{H}$  between -31.1 to 38.7‰ and the reasons isotopic  $\delta^{18}\text{O}$  in nitrate 4.19 to 12.41‰.

The soils have a percentage of fines from 8.52 to 77.47%, organic matter from 1,45 to 17.41%, clay, 0.92% to 8.04%. The N of the soil is 0.8%, with  $\delta^{15}\text{N}$  0.8 to 7.9 ‰ and  $\delta^{13}\text{C}$  of -23.6 to -28.6 ‰. The leachate showed  $\text{NO}_3$  concentrations between 0.01 and 7,13mg / L and  $\delta^{15}\text{N}$  of -8.5 to 15.15‰.

They identified two sources of contamination: organic fertilizers or septic tanks and fertilizers. The isotopic ratio  $\delta^{11}\text{B}$  ranged from 28.5 and 44‰ (Carvalho *et al.*, 2011), as organic contamination of pig farms. The aquifer system Monforte - Alter do Chão has livestock of bovine type. Adsorption of  $^{11}\text{B}$  isotope can mask the nitrogen source. In support of this hypothesis there is a positive correlation between the concentration of organic matter and the concentration of N.

**Keywords:** Nitrates, N origin, isotopes, Monforte - Alter do Chão water body

## Resumo

A Massa de Água Monforte - Alter do Chão possui valores elevados de nitratos. As águas apresentam concentrações de nitrato superiores a 50 mg/L.

O Projeto de Investigação teve como objetivo identificar a origem dos nitratos, as fontes da poluição e os processos intervenientes no ciclo do azoto.

Foram recolhidas amostras de água e de solos e utilizadas ferramentas geoquímicas, fez-se interpretação conjunta de análises físico-químicas e análises isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{11}\text{B}$ , para distinção das fontes de poluição. Foram utilizados dados de duas campanhas anteriores (2010 e 2011) Carvalho *et al.*, (2011). Em laboratório, os solos foram sujeitos a lixiviação.

Possui fácies bicarbonatada calco-magnésiana e bicarbonatada cálcica. Apresentando temperatura entre 19,3 e 33,5 °C, pH entre 6,520 e 8,75 e condutividade elétrica entre 424 e 1153  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

As águas possuem razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  entre 4,19‰ e 12,41 ‰, e  $\delta^{15}\text{N}$  entre 3,44‰ e 19,38‰,  $\delta^2\text{H}$  entre -31,1 a 38,7‰ e as razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  nos nitratos de 4,19 a 12,41‰.

Os solos têm percentagem de finos entre 8,52 a 77,47%, matéria orgânica entre 1,45 a 17,41%, argila de 0,92% a 8,04%. O N dos solos é de 0,8%, com  $\delta^{15}\text{N}$  de 0,8 a 7,9‰ e  $\delta^{13}\text{C}$  de -23,6 a -28,6‰. O lixiviado apresentou concentrações de  $\text{NO}_3$  entre 0,01 e 7,13mg/L e  $\delta^{15}\text{N}$  de -8,5 a 15,15‰.

Identificaram-se duas origens para a contaminação: adubos orgânicos ou fossas sépticas e fertilizantes. A razão isotópica  $\delta^{11}\text{B}$  variou de 28,5 e 44‰ (Carvalho *et al.*, 2011), como contaminação orgânica de suiniculturas. O sistema aquífero Monforte – Alter do Chão tem pecuária do tipo bovino. A adsorção do isótopo  $^{11}\text{B}$  pode mascarar a fonte de azoto. A corroborar esta hipótese há correlação positiva entre a concentração da matéria orgânica e a concentração de N.

**Palavras-chave:** Nitratos, Origem do N, isótopos, Massa de Água Monforte - Alter do Chão

## Lista de abreviaturas e símbolos

**CEE** - Comunidade Económica Europeia.

**ETARs** – Estação de tratamento de águas residuais

**GMWL** – Global Meteoric Water Line

**INAG** – Instituto Nacional da Água

**Km** – Quilómetros

**M.O.** – Matéria Orgânica

**NBS** - National Bureau of Standards

**NUT II** - Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas ou Nomenclatura das Unidades Territoriais Estatísticas (constituído por sete unidades, das quais cinco no continente e os territórios das Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira)

**NUT III** - Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas ou Nomenclatura das Unidades Territoriais Estatísticas (constituído por 25 unidades, das quais 23 no continente e 2 correspondentes às Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira)

**OECD** - Organização para o Desenvolvimento e Cooperação Económica (Organization for Economic Co-operation and Development).

**PGRH** – Plano de Gestão da Região Hidrográfica

**SNIRH** - Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos

**VMA** - valor máximo admissível

**VMR** - valor máximo recomendado

**V-PDB** - Vienna - Pee Dee Belemnite

**V-SMOW** - Vienna- Standard Mean Ocean Water

$\delta^{13}\text{C}, \delta^{15}\text{N}$ . . . - É definida como a diferença relativa entre a razão de isótopos de um elemento para uma dada amostra e a razão de isótopos de um padrão internacional para o mesmo elemento. Sendo neste caso uma exemplificação para o carbono e o azoto.

# Índice

Agradecimentos.....	III
Abstract .....	IV
Keywords: .....	IV
Resumo.....	V
Palavras-chave: .....	V
Lista de abreviaturas e símbolos .....	VI
Índice de Tabelas.....	X
Índice de Figuras .....	XI
1. Introdução .....	1
1.1 Objetivos .....	2
1.2 Origem dos Nitratos .....	2
1.2.1 Ciclo do Azoto: .....	2
1.3 Origem dos Nitratos .....	4
1.3.1 Identificação de fontes de contaminação por nitratos .....	4
1.4 Geoquímica Isotópica.....	4
1.4.1 Isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ .....	5
1.4.2 Isótopos de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ .....	6
1.4.3 Isótopos de $^{11}\text{B}$ .....	8
1.4.4 Isótopos de $^{13}\text{C}$ .....	9
2. Caracterização da Massa de Água.....	10
2.1 Enquadramento Cartográfico .....	11
2.2 Enquadramento Climático.....	11
2.3 Enquadramento Geomorfológico .....	12
2.4 Enquadramento Geológico.....	12
2.4.1 Formações Sedimentares.....	12
2.4.2 Rochas Magmáticas.....	13

2.5	Tectónica.....	13
2.6	Enquadramento Hidrogeológico .....	14
2.7	Qualidade ambiental.....	16
3.	Metodologia .....	17
3.1	Locais de Amostragem de Águas.....	17
3.2	Locais de Amostragem de Solos .....	19
4.	Métodos Analíticos .....	21
4.1	Parâmetros medidos no campo.....	21
4.2	Trabalho de Laboratório.....	21
4.2.1	Determinações Analíticas na Água .....	21
4.2.2	Caracterização dos Solos.....	22
5.	RESULTADOS.....	25
5.1	Análises físico-químicas .....	25
5.2	Caracterização química .....	32
5.3	Análises Isotópicas.....	32
5.4	Solos.....	38
5.4.1	Isótopos dos solos.....	39
5.4.2	Malvern .....	39
5.4.3	Lixiviação dos solos.....	40
6.	Discussão.....	43
6.1	Contaminação dos Recursos Hídricos.....	43
6.2	Isótopos de $^{15}\text{N}$ e $^{18}\text{O}$ nos nitratos .....	43
6.3	Isótopos de $^{11}\text{B}$ .....	44
6.4	Hidrogeoquímica.....	44
6.5	Solos.....	52
6.6	Origem da contaminação.....	54
7.	Conclusão .....	63
8.	Bibliografia .....	65



Anexos.....	70
Anexo I: Estações amostradas das águas e solos. ....	70
Anexo II: Parâmetros físico-químicos determinados e concentração das espécies de carbono dissolvidas nas águas das estações amostradas, em Setembro 2010. ....	71
Anexo III: Parâmetros físico-químicos determinados e concentração das espécies de carbono dissolvidas nas águas das estações amostradas, em Março e Maio de 2011 .....	72
Anexo IV: Parâmetros físico-químicos determinados e concentração das espécies de carbono dissolvidas nas águas das estações amostradas, em Julho de 2015. ....	73
Anexo V: Parâmetros analisados para a caracterização dos solos .....	74
Anexo VI: Razões Isotópicas de $^{15}\text{N}$ e $^{18}\text{O}$ determinadas nos nitratos dissolvidos nas águas e concentração do ião nitrato das estações amostradas em 2010, 2011 e 2015 .....	75
Anexo VII: Razões isotópicas de $\delta^{11}\text{B}$ nas águas das estações do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, amostradas em Março/Maio/2011; SD = <i>standart desviation</i> (desvio padrão dos resultados). ....	77
Anexo VIII: Elementos químicos.....	78

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Listagem dos pontos de água amostrados nas 3 campanhas. ....	19
Tabela 2: Classificação textural dos sedimentos (Flemming, 2000). ....	22
Tabela 3: Intervalos de índice Rp sugeridos por Kristensen (1990, 1994). ....	23
Tabela 4: Classificação dos sedimentos de acordo com o teor em Matéria Orgânica adaptado de Costa (1991). ....	23
Tabela 5: Resultados isotópicos das razões de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, em amostras de Setembro de 2010 (Carvalho et al., 2011, Fernandes et al., 2017). ...	32
Tabela 6: Resultados isotópicos das razões de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho de 2015. ....	33
Tabela 7: % de finos. ....	38

## Índice de Figuras

Figura 1: Ciclo do Azoto no solo e água subterrânea ( <a href="http://www.naturlink.pt">www.naturlink.pt</a> ).....	3
Figura 2: Processos que modificam a composição isotópica da água (D'Amore & Panichi, 1987, in Carvalho, 2000).....	6
Figura 3: Intervalo de variação de $\delta^{15}\text{N}$ (em ‰) para as diversas origens dos nitratos nas águas subterrâneas (adaptado de Wassenaar, 1995).....	7
Figura 4: Intervalos de valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ típicos de diferentes fontes de nitratos (adaptado de Kendall e Caldwell, 1998).....	8
Figura 5: Caracterização das fontes de $\text{NO}_3$ através das razões isotópicas $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{11}\text{B}$ , utilizando os padrões internacionais AIR ( $\text{N}_2$ atmosférico) e NBS951, respetivamente (adaptado de Widory <i>et al.</i> , 2004). ....	9
Figura 6: Mapa do Distrito de Portalegre e Aquífero Monforte-Alter do Chão. (Da esquerda para a direita respetivamente). ( <a href="http://www.andancas.net/2014/pt/81/festival/organizacao/em-colaboracao">http://www.andancas.net/2014/pt/81/festival/organizacao/em-colaboracao</a> ); ( <a href="http://www.apambiente.pt">http://www.apambiente.pt</a> ).....	10
Figura 7: Localização geográfica da Massa de água/Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão adaptado de SNIRH.....	11
Figura 8: Enquadramento geológico da Massa de Água / Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, com base na cartografia geológica representada na Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000, Folhas 32-B (Portalegre) e 32-D (Sousel), e limite de aquífero água, adaptado de snirh.....	14
Figura 9: Superfície piezométrica e sentidos de fluxo em Outubro de 1998 (Fernandes e Francés, 2009) .....	15
Figura 10: Isovalores do parâmetro nitrato no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão (2010 (canto superior esquerdo), 2011 (canto superior direito) e 2015 (em baixo)), (estações de monitorização), adaptado de SNIRH. ....	16
Figura 11: Localização dos pontos de água amostrados por Carvalho <i>et al.</i> (2011) em 2010 (1ª campanha) e 2011 (2ª campanha) e no âmbito deste trabalho em 2015 (3ª campanha).....	18
Figura 12: Locais de amostragem dos solos.....	20
Figura 13: Variação espacial da temperatura das águas subterrâneas amostradas no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, durante as campanhas de Setembro de 2010, Março/Maio	

de 2011 (adaptado de Carvalho <i>et al.</i> 2011) e Julho de 2015 (da esquerda para a direita respetivamente). .....	26
Figura 14: Variação espacial do pH das águas subterrâneas amostradas no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, durante as campanhas de Setembro de 2010, Março/Maio de 2011 (adaptado de Carvalho <i>et al.</i> 2011) e Julho de 2015 (da esquerda para a direita respetivamente). .....	27
Figura 15: Variação espacial da condutividade eléctrica das águas subterrâneas amostradas no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, durante as campanhas de Setembro de 2010, Março/ Maio de 2011 (adaptado de Carvalho <i>et al.</i> 2011) e Julho de 2015 (da esquerda para a direita respetivamente). .....	28
Figura 16: Concentração do ião nitrato na água das estações de monitorização amostradas em Setembro de 2010, Março/ Maio de 2011 (adaptado de Carvalho <i>et al.</i> 2011) e Julho de 2015. (da esquerda para a direita respetivamente). .....	30
Figura 17: Estimativa da distribuição espacial da concentração do ião nitrato na água das estações de monitorização amostradas em Setembro de 2010, Março/Maio de 2011 (adaptado de Carvalho <i>et al.</i> 2011) e Julho de 2015 pelo método de <i>krigagem</i> (da esquerda para a direita respetivamente). .....	31
Figura 18: Composição isotópica em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em Setembro 2010, e em Julho de 2015 com a sua localização em relação à GMWL (da esquerda para a direita respetivamente). .....	34
Figura 19: Junção da composição isotópica em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em Setembro de 2010 e Julho 2015, e sua localização em relação à GMWL. ....	35
Figura 20: Distribuição espacial da razão isotópica $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, em amostras de Setembro de 2010 (Carvalho <i>et al.</i> , 2011, Fernandes <i>et al.</i> , 2017) (da esquerda para a direita). .....	36
Figura 21: Distribuição espacial da razão isotópica $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na Massa de Água Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015. ....	37
Figura 22: Projeção do índice $R_p$ Vs % matéria orgânica total. ....	39
Figura 23: Distribuição espacial do $^{15}\text{N}$ e $^{13}\text{C}$ nos solos amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015. (da esquerda para a direita). ....	41
Figura 24: Distribuição espacial da % M.O. e % Argila nos solos amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015. (da esquerda para a direita). 42	

Figura 25: Representação da concentração magnésio vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	45
Figura 26: Representação da concentração cloreto vs condutividade dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas. ....	45
Figura 27: Representação da concentração nitrato vs sulfato dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas. ....	46
Figura 28: Representação da concentração sódio vs cloreto dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	47
Figura 29: Representação da concentração sódio vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	47
Figura 30: Representação da concentração condutividade vs nitrato dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas. ....	48
Figura 31: Representação da concentração pH vs condutividade dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas. ....	48
Figura 32: Representação da concentração nitrato vs pH dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas. ....	49
Figura 33: Representação da concentração condutividade vs alcalinidade dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	49
Figura 34: Representação da concentração sulfato vs condutividade dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas. ....	50
Figura 35: Representação da concentração nitrato vs alcalinidade dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	50
Figura 36: Representação da concentração nitrato vs estrôncio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	51
Figura 37: Representação da concentração sulfato vs sódio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	51
Figura 38: Representação da concentração sulfato vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	52
Figura 39: Representação da concentração nitrato vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015. ....	52
Figura 40: Gráfico de $\delta^{15}\text{N}$ versus $\ln \text{NO}_3$ .....	54
Figura 41: Gráfico $\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ .....	55

Figura 42: Distinção da origem dos nitratos presentes nas águas das estações amostradas, em Setembro de 2010, Março e Maio de 2011 em função dos seus conteúdos em $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (da esquerda para a direita). ....	56
Figura 43: Variação espacial dos valores de razão isotópica $\delta^{11}\text{B}$ , nas águas subterrâneas do Sistema aquífero Monforte Alter do Chão em Março de 2011. ....	57
Figura 44: Distribuição espacial da % Finos e a % Azoto (N), nos solos amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015 pelo método de <i>krigagem</i> (da esquerda para a direita). ....	58
Figura 45: Distribuição espacial da % Argila, % Matéria Orgânica nos solos e a concentração de nitratos nas águas de 2015 (escala pequena) amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015 pelo método de <i>krigagem</i> (da esquerda para a direita). ....	59
Figura 46: Representação da % azoto vs Matéria Orgânica.....	60
Figura 47: Representação da % Finos vs Matéria Orgânica.....	61
Figura 48: Representação da % Finos vs % Azoto.....	61
Figura 49: Representação da % Matéria Orgânica vs $^{11}\text{B}$ .....	62



## 1. Introdução

A água representa um papel vital e indispensável em todo o equilíbrio ecológico, sendo um recurso natural imprescindível à manutenção da Vida na Terra. Os habitats de água doce, embora ocupem uma diminuta fração da superfície terrestre, foram desde sempre alvo da atenção humana, uma vez que possibilitam o acesso à água mais diretamente utilizável e de forma barata.

Os nitratos são uns dos principais poluentes da água potável em todo o mundo (Postma *et al.*, 1991; e Widory *et al.*, 2004). A contaminação por nitratos das águas subterrâneas e águas de superfície é um problema amplamente reconhecido. A agricultura tem vindo a ser apontada como uma das atividades que mais contribui para o aumento de nitratos nos recursos hídricos. No entanto, existem muitas fontes de poluição que provocam o aumento das concentrações de nitratos nas águas. As fontes principais são os fertilizantes orgânicos e químicos (Kendall e Aravena, 2000), mais frequentes em regiões onde se pratica agricultura intensiva. Outras possíveis fontes de contaminação advêm de descargas industriais, esgotos urbanos domésticos, fossas sépticas, ETARs, estrume animal, matéria orgânica do solo nativo e deposição atmosférica. (Wakida FT, 2005).

A ingestão pelos humanos de elevadas concentrações de nitratos provoca efeitos graves na saúde (Addiscott *et al.*, 1991), aumentando o risco de doenças, tais como certos tipos de cancro, metemoglobinemia, abortos espontâneos, diabetes e distúrbios da tiróide (Dan-Hassan *et al.*, 2012). Além do risco para a saúde, existe também o risco para o ambiente. Quando os recursos hídricos estão poluídos por nitratos, a recuperação tem custos elevados devido às características físicas, químicas, biológicas e tempo necessário para diminuir as concentrações  $\text{NO}_3$  (Jiang *et al.*, 2011). Um pré-requisito para controlar e gerir a poluição por nitratos é identificar as fontes contaminantes.

A Diretiva 91/676/CEE, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola, visa reduzir a poluição das águas causada por nitratos de origem agrícola e evitar o seu agravamento, com o objetivo de proteger a saúde humana, os ecossistemas e salvaguardar as utilizações da água.

Uma zona vulnerável, segundo a Diretiva dos nitratos, é estabelecida quando as concentrações de nitratos de origem agrícola nas águas, excedem o Valor Máximo Admissível de 50 mg/L de  $\text{NO}_3$ .

O Sistema Aquífero Monforte - Alter do Chão (Almeida *et al.*, 2000), que comporta a Massa de Água com a mesma designação é um dos principais sistemas do nordeste alentejano e fornece as povoações de Alter do Chão, Monforte, Cabeço de Vide, Alter Pedroso e Vaiamonte. Esta Massa de Água tem tido um papel importante como reguladora dos recursos hídricos, reduzindo as consequências que decorrem das secas periódicas, adquirindo uma importância estratégica no desenvolvimento económico e social da região.

A Massa de Água Monforte – Alter do Chão foi designada como Zona Vulnerável (Decreto-Lei nº 68/99), pois tem mostrado ao longo dos anos presença constante de elevadas concentrações de ião nitrato.

A Massa de Água é afetada por diversos focos de contaminação pontual e contaminação difusa. As áreas de contaminação difusa são aquelas em que se pratica agricultura intensiva com aplicação de grandes quantidades de adubos azotados e fosfatados e as boviniculdades em regime extensivo. Os focos de contaminação pontual são as suiniculturas, descargas nas linhas de água, descargas de ETARs, fossas sépticas, entre outros (Fernandes, 2001).

A proposta de medidas para redução dos nitratos nesta Massa de Água passa pela identificação da origem do N, i.e., da principal atividade poluente. Carvalho *et al.* (2011), num estudo realizado pelo Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa



para o Ex-INAG, com o objetivo de identificar a origem do nitrato nas águas subterrâneas, utilizaram técnicas isotópicas, nomeadamente as razões  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nos nitratos e  $\delta^{11}\text{B}$ .

O fracionamento dos isótopos ao nível do solo pode alterar as conclusões, como resultado da alteração química das rochas aquíferas, provocando processos de fracionamento nos isótopos de B, disfarçando a fonte poluidora que contribui para a contaminação das águas subterrâneas por nitratos.

## 1.1 Objetivos

Este estudo teve como principal objetivo a identificação da origem dos nitratos presentes na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, de modo a identificar as fontes da poluição por nitratos e os processos intervenientes no ciclo do azoto.

Pretendeu-se, desenvolver uma metodologia inovadora e facilitadora na identificação de fontes contaminantes de nitratos, a qual poderá ser aplicada a outros aquíferos e utilizada na gestão e proteção dos recursos hídricos.

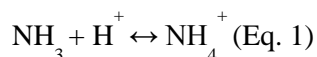
Para que sejam atingidos os objetivos foram utilizadas ferramentas geoquímicas, nomeadamente a utilização conjunta de análises químicas e análises isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{11}\text{B}$ , na água e nos solos sobrepostos ao aquífero, para a distinção das diferentes fontes de poluição por nitrato.

## 1.2 Origem dos Nitratos

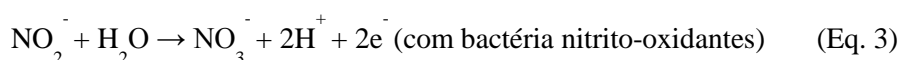
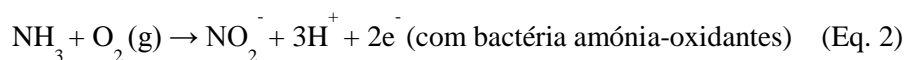
### 1.2.1 Ciclo do Azoto:

O ciclo do azoto pode ser dividido em duas fases: a do aumento de azoto disponível no solo (fixação, mineralização e nitrificação) e a da redução de azoto disponível (desnitrificação, lixiviação) (Sinaj *et al.*, 2009).

Na figura 1 está representada uma versão simplificada do ciclo do N ao nível do solo e da água subterrânea. O azoto atmosférico é convertido e utilizado pelas plantas que o assimilam. O azoto orgânico é transformado em amoníaco ( $\text{NH}_4^+$ ) por ação de bactérias. Estas bactérias decompõem o amoníaco, a partir da oxidação, que se vai transformar primeiro, em nitrito e, posteriormente, em nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) por oxidação (Hooda *et al.*, 2000). Por sua vez, o ião amónio apresenta um equilíbrio ácido-base com o amoníaco (Eq. 1).



Em ambiente aeróbio, *nitrossomas* e *nitrobacterias* crescem usando energia das reações de transformação do ião amónio em ião nitrito e deste em ião nitrato – reação de nitrificação. As reacções que descrevem esse processo são os seguintes:



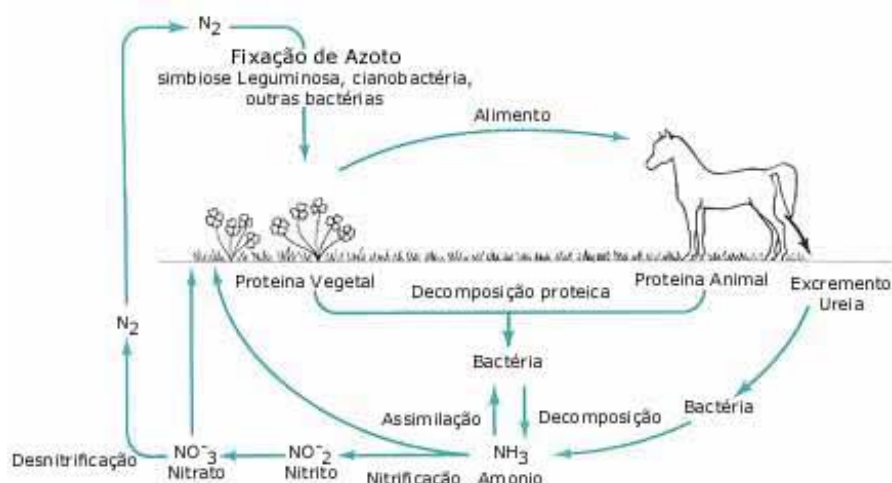


Figura 1: Ciclo do Azoto no solo e água subterrânea (www.naturlink.pt)

O azoto pode sofrer transformações químicas, antes de ser transportado para dentro dos aquíferos. As principais divisões do ciclo do azoto são: mineralização, imobilização, fixação do azoto, amonificação, nitrificação e desnitrificação.

A mineralização é um processo fundamental no ciclo do azoto. É responsável pela conversão do azoto orgânico em formas minerais (amoniaco e nítrico) utilizáveis pelas plantas, e corresponde à degradação da matéria orgânica no solo, endógena ou exógena (resíduos de culturas, ou adubos orgânicos) pela microflora e microfauna do solo. Este processo ocorre por intermédio de microrganismos heterotróficos (bactérias, fungos e protozoários), acompanhado da libertação de  $CO_2$  e  $H_2O$ , em que o azoto amoniacal é libertado quando os microrganismos utilizam o azoto orgânico como fonte de energia (Stevenson, 1999; Santos, 1991; Camargo, 1997).

A imobilização é considerada o processo inverso da mineralização, em que as formas inorgânicas de N são transformadas por mecanismos biológicos em formas orgânicas (Magalhães, 2009).

A fixação é o processo através do qual o azoto é capturado da atmosfera em estado gasoso ( $N_2$ ) e convertido em formas úteis para outros processos químicos, tais como amoníaco ( $NH_3$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ) e nitrito ( $NO_2^-$ ). A fixação biológica ocorre através de bactérias *Rhizobium*, numa relação de simbiose com algumas plantas (leguminosas), permitindo a captura de azoto atmosférico e a sua conversão em amoníaco.

A simbiose é estabelecida quando as plantas consomem o amoníaco, que é produzido pelas bactérias que vivem nas suas raízes (Martínez-Espinosa *et al.*, 2011).

A amonificação corresponde à fase em que ocorre oxidação dos compostos formados. Esta fauna microbiana converte os aminoácidos e aminas (obtidos na fase anterior), em sais amoniacais, com libertação de energia e formação de amoníaco, que posteriormente se vai protolisar com formação de  $NH_4^+$ .

O processo de nitrificação consiste na oxidação de  $NH_4^+$  em  $NO_3^-$ , por intermédio de microrganismos autotróficos aeróbios (Santos, 1991; Tisdale *et al.*, 1985).

O ião nitrato é muito solúvel na água sendo lixiviado a partir do solo. O processo de lixiviação pode ser muito lento em função das características do solo e do subsolo em causa. No entanto, nas águas subterrâneas o ião nitrato apresenta elevada mobilidade, devido à sua grande solubilidade, à sua adsorção praticamente nula e a um retardamento baixo ou nulo, podendo migrar facilmente para longas distâncias a partir da sua entrada no sistema.

### 1.3 Origem dos Nitratos

Em Portugal, as causas de poluição por nitratos nas águas subterrâneas são essencialmente derivadas da intensificação da agricultura de regadio e da atividade pecuária (Environmental Performance of Agriculture in OECD Countries (2008)).

Nos últimos cinquenta anos, houve uma intensificação da produtividade agrícola, o que provocou a utilização excessiva de fertilizantes, principalmente de azoto inorgânico.

A não fiscalização nas práticas de adubação levou a um excesso de compostos azotados no solo.

O azoto que não é absorvido pelas plantas, é transportado para zonas saturadas e espalhado por vastas áreas. De referir, que o desenvolvimento da agricultura, gerou a uma diminuição das pastagens, de valas e sebes, zonas húmidas, entre outras, o que causou a que houvesse um maior escoamento superficial, erosão e lixiviação dos solos para as águas.

O aumento da atividade pecuária contribuiu para um maior aumento de azoto nos solos, devido ao estrume produzido pelos animais, nomeadamente ovinos, bovinos e suínos (Directiva 91/676/CEE). Os dejetos animais contêm compostos azotados que sofrem fermentação, levando à nitrificação da amónia. (Ribeiro *et al.*, 1991).

Os nitratos presentes na água subterrânea estão relacionados principalmente com processos de nitrificação natural, poluição antrópica, decomposição de matéria orgânica e pela utilização de fertilizantes na agricultura.

Nas cidades as principais fontes de azoto são os resíduos sólidos (aterros) e as águas residuais (esgotos).

#### 1.3.1 Identificação de fontes de contaminação por nitratos

Para se determinar a origem da contaminação por nitratos na água, tem que se ter em conta diversos aspectos como: a existência de diversas origens, presença ou ausência de fonte contaminante, diferentes concentrações de  $\text{NO}_3$  (devido a processos químicos nas águas), entre outros. O que faz com que a determinação da origem da contaminação por nitratos, seja difícil de alcançar.

A origem das fontes de poluição por nitratos tem sido determinada com base em análises conjuntas dos isótopos  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (Nestler *et al.*, 2011).

Através dos isótopos de azoto não é possível distinguir o estrume dos derivados do esgoto, uma vez que estas fontes têm assinaturas sobrepostas (Kendall *et al.*, 2007; Aravena e Mayer, 2010).

Showers e Widory realizaram análises conjuntas do isótopo  $\delta^{15}\text{N}$  nos nitratos com outros isótopos entre os quais: cloreto (Cl) / brometo (Br), manganês (Mn) e ferro (Fe) e boro (B), de forma a tentar identificar fontes de poluição por nitratos.

Os isótopos estáveis de azoto ( $\delta^{15}\text{N}$ ), oxigénio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e boro ( $\delta^{11}\text{B}$ ) têm sido frequentemente utilizados em conjunto para identificar as fontes de poluição por nitratos em águas superficiais e subterrâneas (Vengosh *et al.*, 1999; Widory *et al.*, 2005; Kendall *et al.*, 2007). Estes isótopos também têm sido estudados em ambientes lagunares e costeiros para a caracterização da salinidade ou para a determinação de fontes de matéria orgânica.

### 1.4 Geoquímica Isotópica

Isótopos são átomos do mesmo elemento químico que apresentam um número diferente de neutrões no núcleo, tendo o mesmo número atómico, mas diferente massa. No contexto hidrológico e hidrogeológico os isótopos ambientais são utilizados, entre outros fins, como traçadores em estudos de origem da água ou das espécies nela dissolvidas, permitindo estimar a

localização de áreas de recarga, avaliar processos de mistura de água doce e água salgada e identificar a ocorrência de contaminações (Clark e Fritz, 1997).

A propriedade dos isótopos que permite a sua utilização nos estudos hidrogeológicos é o fracionamento isotópico. O fracionamento isotópico acontece, no decorrer dos processos de evaporação, condensação, precipitação, infiltração e escorrência da água na natureza, o que conduz a diferentes enriquecimentos isotópicos em função da temperatura, da altitude, da distância ao litoral e da estação do ano.

### 1.4.1 Isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$

Nos estudos de Geoquímica Isotópica a concentração dos isótopos estáveis, de oxigénio e de hidrogénio em águas é expressa em termos de notação delta ( $\delta$ ), através da seguinte expressão:

$$\delta = \frac{(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}})}{R_{\text{padrão}}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 4})$$

$R_{\text{amostra}}$  representa a razão isotópica ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ou  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) da amostra e  $R_{\text{padrão}}$  representa a mesma razão isotópica ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ou  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) do padrão. Os valores de delta ( $\delta$ ) são expressos em permilagem (‰) dos desvios em relação ao padrão internacional como o V-SMOW e V-PBD (Gonfiantini, 1981).

$$\delta^2\text{H} = \left( \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{amostra}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ [‰]} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ [‰]} \quad (\text{Eq. 6})$$

A composição isotópica estável da precipitação está relacionada com vários parâmetros ambientais que caracterizam um determinado ponto de amostragem (por exemplo, altitude acima do nível do mar, distância para o litoral, a temperatura do ar e a quantidade de chuva).

A partir da análise de pequenas variações na abundância isotópica do  $^2\text{H}$  e do  $^{18}\text{O}$  em amostras de água, podem obter-se informações muito valiosas sobre a história dos aquíferos subterrâneos, bem como a interação com águas superficiais, assim como sobre a formação de glaciares, o movimento das nuvens, a precipitação, o ciclo hidrológico da água e ainda sobre a variação global do clima.

Craig (1961), baseando-se em aproximadamente 400 amostras de água de precipitação provenientes de várias regiões do globo, encontrou uma correlação linear entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ , que variavam com a latitude da região, traduzida pela reta global de águas meteóricas, *Global Meteoric Water Line* (GMWL), representada pela equação de reta:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (\text{Eq. 7})$$

Parâmetros locais climáticos e geográficos podem traduzir-se por composição isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  que se desvia da GMWL, mas que definem retas de correlação com diferente declive e ordenada na origem (Clark e Fritz, 1997).

Para estudos isotópicos locais é importante a utilização de uma reta de águas meteóricas regional. A composição isotópica da água de precipitação depende dos fenómenos de evaporação, condensação e temperatura, esta pode ser alterada consoante for a temperatura, altitude, latitude e continentalidade. Todos os processos físicos que afetam o fracionamento isotópico do H e do O, com exceção da evaporação e condensação em equilíbrio, originam desvios em relação à reta GMWL.

Através dos resultados isotópicos obtidos (valores mensais) para as estações meteorológicas de Beja, Bragança, Faro, Penhas Douradas, Portalegre, Porto e Vila real e pelo método de regressão ortogonal, Carreira *et al.*, (2009) determinou-se a reta das águas meteóricas para Portugal Continental.

$$\delta^2\text{H} = (6,78 \pm 0,10) \delta^{18}\text{O} + (4,45 \pm 4,64), n = 405 \text{ } r = 0,95 \quad (\text{Eq. 8})$$

Para a região de Portalegre, os valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  são respetivamente de -33,2 e de -5,60 (Carreira *et al.*, 2009).

Nos aquíferos as águas podem reagir com fases gasosas e sólidas, ou com mistura com outras águas, alterando assim a sua composição isotópica.

Na figura 2, estão representados alguns dos processos que modificam a composição isotópica da água.

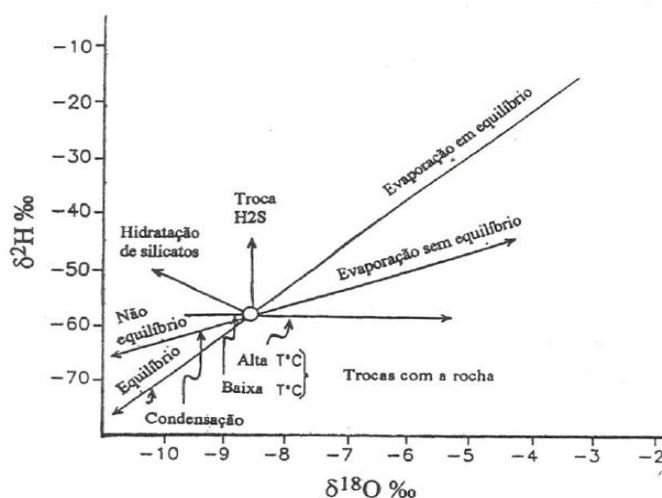


Figura 2: Processos que modificam a composição isotópica da água (D'Amore & Panichi, 1987, in Carvalho, 2000)

### 1.4.2 Isótopos de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$

O azoto é o sétimo elemento mais abundante no universo. É o elemento mais comum na atmosfera terrestre, compreendendo cerca de 78% do gás da atmosfera. O azoto é encontrado em todos os solos, como nos seres vivos e em maiores quantidades nas plantas. É um constituinte chave de moléculas orgânicas, tais como aminoácidos, ácidos nucleicos, e proteínas.

## Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte-Alter do Chão: Contribuição dos Solos

As razões isotópicas aparecem citadas com a notação delta ( $\delta$ ). Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  são relatados em relação a AIR,  $\delta^{18}\text{O}$  dos nitratos em relação ao padrão V-SMOW e  $\delta^2\text{H}$  em relação ao padrão NBS 951.

As razões isotópicas  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ( $\delta^{15}\text{N}$ ) dos compostos de azoto no meio subterrâneo são alteradas por: (1) variações nos valores de entrada e de saída e (2) transformações físicas, biológicas e químicas, dos materiais existentes nos aquíferos e no solo, que aumentam ou reduzem determinados compostos.

Os isótopos estáveis de azoto são bons indicadores da origem da poluição causada por nitratos. A composição dos meios naturais compreende valores de  $\delta^{15}\text{N}$  a variarem entre -20 e +30 ‰ (McDonnell, 1998; Kendall, 1998). A principal origem natural do azoto é a atmosfera, onde  $\delta^{15}\text{N}$  varia entre -10 a +8 ‰. Muitas plantas fixam o azoto e os microorganismos incorporam-no no solo. Outras fontes de azoto para os meios hídricos incluem os fertilizantes que têm valores a variarem de -5 a 5 ‰ de  $\delta^{15}\text{N}$ , os efluentes urbanos ou fossas sépticas com valores entre +10 e +20 ‰ de  $\delta^{15}\text{N}$  e o azoto com origem na pecuária que varia de +10 a +25 ‰ de  $\delta^{15}\text{N}$  (Figura 3).

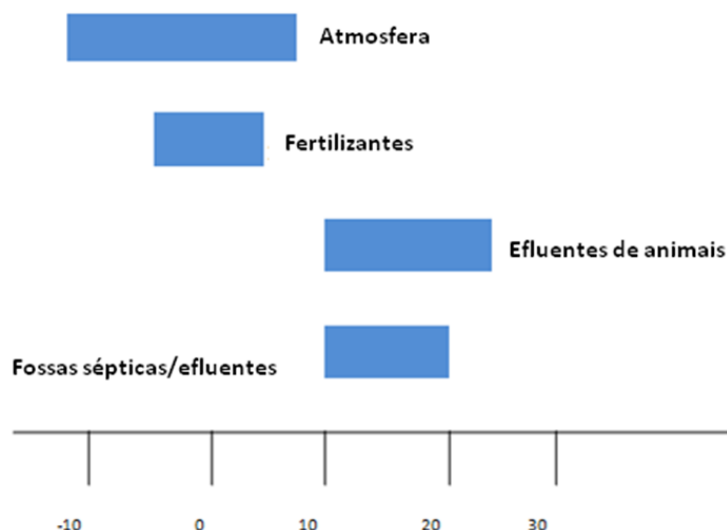


Figura 3: Intervalo de variação de  $\delta^{15}\text{N}$  (em ‰) para as diversas origens dos nitratos nas águas subterrâneas (adaptado de Wassenaar, 1995).

As fontes da contaminação por nitrato em zonas rurais, são os fertilizantes e a pecuária, que têm assinaturas isotópicas em  $\delta^{15}\text{N}$  diferentes. Contudo, o nitrato produzido naturalmente no solo e o nitrato com origem nos fertilizantes azotados contêm resultados idênticos de  $\delta^{15}\text{N}$ .

A razão isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  presente no ião nitrato ajuda na interpretação da origem deste contaminante. De acordo com Kendall (1998) o estudo conjunto dos isótopos  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  do ião nitrato para a identificação das fontes da poluição por nitratos separa: 1) nitrato proveniente dos processos de nitrificação nos solos; 2) nitrato com origem em adubos orgânicos e/ou fossas sépticas; 3) nitratos com fertilizantes sintéticos; 4) nitrato de deposição atmosférica (Figura 4).

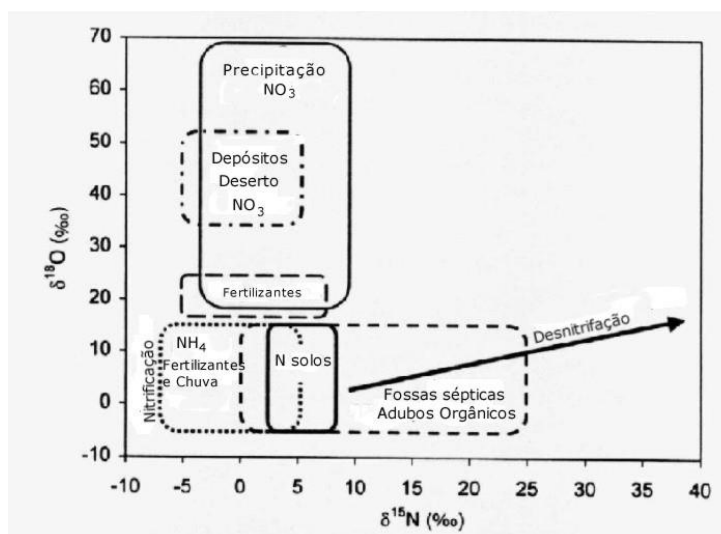


Figura 4: Intervalos de valores de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  típicos de diferentes fontes de nitratos (adaptado de Kendall e Caldwell, 1998).

### 1.4.3 Isótopos de $^{11}\text{B}$

O Boro no ambiente tem várias fontes de origem antropogénica. Este pode ser utilizado para branqueamento de detergentes e sabões, fertilizantes e cosméticos.

A concentração do isótopo de boro tem sido estudada nos últimos anos para análise de contaminações agrícolas, industriais, entre outras.

O carácter altamente solúvel de Boro (B), favorece a sua libertação para o ambiente (Vengosh, 1998). Este tem dois isótopos estáveis,  $^{10}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}$ . A baixa massa atómica do boro induz uma grande diferença de massa entre os isótopos, o que leva a um significativo fracionamento isotópico na natureza.

As variações isotópicas de  $\delta^{11}\text{B}$  na natureza são de cerca de 100 ‰, fazendo com que o boro seja um bom marcador hidrológico e geoquímico. A razão isotópica do boro presente nas águas residuais (efluentes domésticos/urbanos) é distinta da razão isotópica do boro natural nas águas subterrâneas, podendo este, ser utilizado para identificação da fonte de contaminante.

Ao longo dos últimos anos, têm-se feito vários estudos sobre isótopos de B e a sua aplicação como traçadores do impacto antrópico nos recursos hídricos, focando-se na identificação de águas residuais e esgotos, conhecidos também como produtos de B sintetizados (Bassett, 1990; Vengosh *et al.*, 1994, 1999; Bassett *et al.*, 1995; Barth, 1998; Vengosh, 1998). Bassett e Komor (1997) foram os primeiros a usar isótopos de B como traçadores de  $\text{NO}_3$ , mas apenas Komor e Widory (2005) descreveram as assinaturas isotópicas de B relacionadas com a atividade agrícola (efluentes de pecuárias com gado em confinamento, utilização de estrume de porco e fertilizantes de B sintetizados) e combinaram os estudos de isótopos de N e de B, com o objetivo de diferenciar as fontes de contaminação de  $\text{NO}_3$  em águas.

De acordo com estes autores, o uso agregado de traçadores isotópicos como o  $^{15}\text{N}$  e o  $^{11}\text{B}$  podem constituir um método preciso na identificação da origem da contaminação de  $\text{NO}_3$  em águas subterrâneas (Figura 5).



Os isótopos de B não são afetados pela desnitrificação, no entanto, podem sofrer fracionamento através de processos como precipitação, cristalização, complexação e a adsorção em minerais de argila (Bassett, 1990).

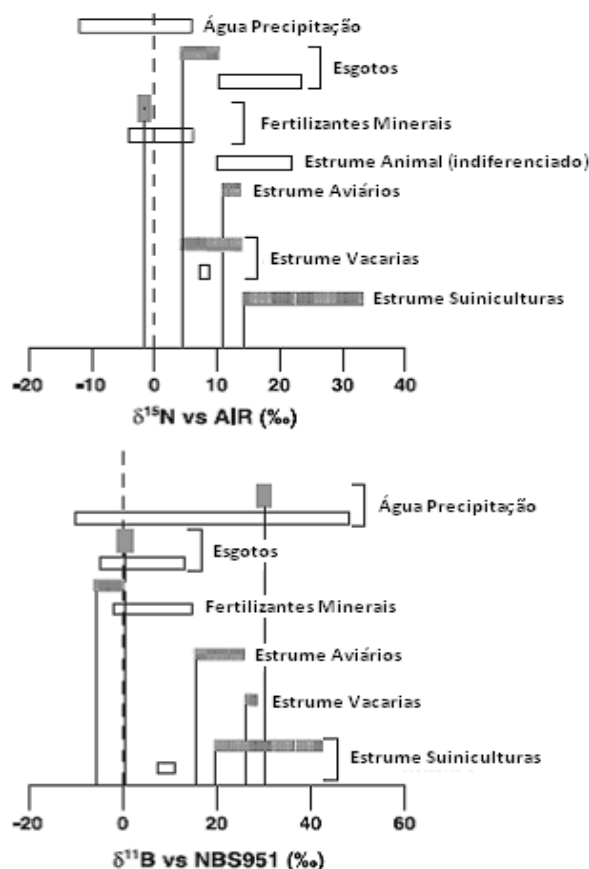


Figura 5: Caracterização das fontes de  $\text{NO}_3$  através das razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{11}\text{B}$ , utilizando os padrões internacionais AIR ( $\text{N}_2$  atmosférico) e NBS951, respetivamente (adaptado de Widory *et al.*, 2004).

### 1.4.4 Isótopos de $^{13}\text{C}$

A matéria orgânica existente no solo pode ser estudada, de forma a se poder identificar o tipo de vegetação do local, especialmente se for analisada a composição isotópica do carbono.

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  evidenciam a dinâmica da vegetação local e os fatores ambientais, como por exemplo, o teor em argila e em mineralogia, que influenciam a conservação da matéria orgânica. Também pode ser utilizado para se distinguir C orgânico de C mineral.

Pelo estudo e análise do carbono-13 é possível conhecer o tipo de vegetação existente ou que existiu em determinado local, pois  $\delta^{13}\text{C}$  presente nas folhas das espécies vegetais altera em função do ciclo foto-sintético. Plantas do ciclo Calvin, ou  $\text{C}_3$ , têm os mais baixos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ ; as do ciclo Hatch-Slack, ou  $\text{C}_4$ , os mais altos, fazendo com que a análise do carbono-13 seja realizada com êxito, no estudo da dinâmica da matéria orgânica do solo, em todo o mundo, pois faz com que se possa determinar o tipo de vegetação que a produziu (Garten *et al.*, 2000; Powers *et al.*, 2002).

O ciclo  $\text{C}_3$  ocorre em aproximadamente 85% das espécies de plantas dominantes em muitos ecossistemas terrestres, nestas o isótopo  $\delta^{13}\text{C}$  varia de -30 a -24‰ (PDB), com média de aproximadamente -27‰ (Vogel, 1993).



## 2. Caracterização da Massa de Água

A Massa de Água Monforte – Alter do Chão pertencente ao Plano de Gestão da Região Hidrográfica do Tejo (PGRHT (2011)), constituinte do Sistema Aquífero com a mesma denominação (Almeida *et al.*, 2000), localiza-se no Nordeste Alentejano, distrito de Portalegre. O Distrito de Portalegre situa-se no Parque Natural da Serra de S. Mamede, na Região do Alentejo (NUT II) integrando-se na Região do Alto Alentejo, com exceção do concelho de Sousel, que integra o Alentejo Central (NUT III). A Sul limita com o Distrito de Évora, a Oeste com o Distrito de Santarém, a Este com Espanha e a Norte com o Distrito de Castelo Branco (Figura6).

O Distrito de Portalegre tem uma área total de 6065 Km<sup>2</sup> e é constituído por 15 concelhos (Figura 6): Alter do Chão, Arronches, Avis, Campo Maior, Castelo de Vide, Crato, Elvas, Fronteira, Gavião, Marvão, Monforte, Nisa, Ponte de Sôr, Portalegre e Sousel.



Figura 6: Mapa do Distrito de Portalegre e Aquífero Monforte-Alter do Chão.  
(Da esquerda para a direita respetivamente).

(<http://www.andancas.net/2014/pt/81/festival/organizacao/em-colaboracao/>);  
(<http://www.apambiente.pt>).

A Massa de Água Monforte – Alter do Chão estende-se pelos concelhos de Alter do Chão, Fronteira e Monforte. O abastecimento destes concelhos é feito através de águas subterrâneas em que esta Massa de Água é uma das principais fontes.

A Massa de Água Monforte – Alter do Chão tem uma área aproximadamente de 69 Km<sup>2</sup>, com a forma de uma elipse alongada com o eixo maior orientado NW-SE e nos seus extremos localizam-se as povoações de Alter do Chão e Monforte (Figura 1).

## 2.1 Enquadramento Cartográfico

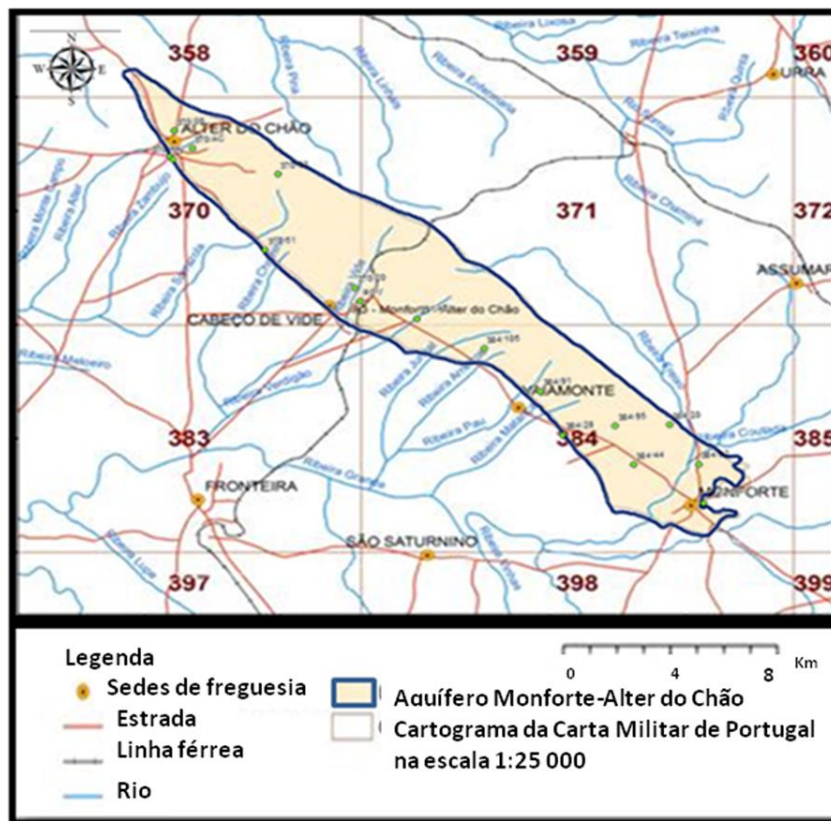


Figura 7: Localização geográfica da Massa de água/Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão adaptado de SNIRH.

A Massa de Água em estudo encontra-se representada na seguinte cartografia:

- Folhas 32-B (Portalegre), 32-D (Sousel) da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000 dos Serviços Geológicos de Portugal;
- Folhas 358 (Crato), 370 (Alter do Chão), 371 (Portalegre) e 384 (Monforte) da Carta Militar de Portugal à escala 1:25.000 do Instituto Geográfico do Exército;

## 2.2 Enquadramento Climático

De acordo com Plano Director Municipal (PDM) de Alter do Chão, em 2011, foi feito um estudo climatológico do concelho, sendo a temperatura média anual nesta região é da ordem dos 15°C a 16°C, no Verão a média anual é de 22°C e no Inverno de 10°C. Os valores de precipitação total anual situam-se entre os 610 e os 630 mm.

A evapotranspiração real, calculados por balanço mensal da água no solo, situam-se entre os 400 e os 450 mm anuais (Raposo *et al.*, 1978).

### **2.3 Enquadramento Geomorfológico**

A topografia da região é suave, com declives de inclinação reduzida e com vales amplos.

Tem uma altitude média que ronda os 300 metros, sendo que o ponto mais alto se encontra em Alter Pedroso e corresponde a uma altura de 410 metros e o ponto mais baixo se localiza nos arredores da Arribana do Papa Leite com uma altura de cerca de 260 metros.

A geomorfologia da região condiciona a rede hidrográfica existente, pois tem uma extensa superfície de erosão, apesar de haver relevos residuais contínuos associados às rochas gabróicas e calcárias de direção NW-SE (Fernandes, 2001). (Figura 8).

De salientar que as ribeiras da região são de regime temporário e caracterizam-se por ter uma orientação preferencial de escoamento NE-SW com sentidos divergentes.

### **2.4 Enquadramento Geológico**

O sistema aquífero de Monforte-Alter do Chão tem por base as formações de calcários e dolomitos cristalinos do Câmbrio Inferior e as formações de gabros do complexo básico de Alter do Chão- Cabeço de Vide (Almeida *et al* 2000) (Figura 8).

A descrição das formações geológicas (Figura 7) presentes na área em estudo foi baseada nos trabalhos de Gonçalves, (1973) e Gonçalves, (1975).

#### **2.4.1 Formações Sedimentares**

##### **2.4.1.1 Xistos, quartzitos e grauvaques, cloritizados; conglomerados interformacionais**

Os xistos grauvaquóides são essencialmente constituídos por clastos de quartzo e de plagioclases, em matriz de elementos filitosos (sericite e moscovite). Os leitos conglomeráticos têm direção SE-NW, constituídos por elementos quartzosos e quartzíticos em que o cimento, é quase inexistente, de aspeto quartzítico. São formações câmbrias que limitam o sistema a SW.

##### **2.4.1.2 Calcários e dolomitos cristalinos**

Como referido anteriormente, o sistema aquífero Monforte - Alter do Chão tem formações de calcários e dolomitos e formações de gabros.

As rochas calcárias têm cor cinzenta e rosa, e são constituídas essencialmente por calcite e dolomite, a que se associam vários minerais, como, feldspatos, moscovite, pirite, etc. A estratificação é geralmente vertical ou subvertical, variando a inclinação das camadas entre 60°E a Norte de Alter do Chão e 55°W junto a Vaiamonte, devido a dobras e outras estruturas tectónicas locais.

A área onde afloram as rochas carbonatadas foi parcialmente ocupada, pelo extenso complexo plutónico de Alter do Chão. Desta forma, as rochas estão, em grande parte, transformadas em corneanas cálcicas, constituindo uma auréola de metamorfismo de contacto no referido maciço.

#### **2.4.1.3 Conglomerados e arcoses da base**

A série clástica da base está interrompida em múltiplos pontos pelas rochas hiperalcalinas.

No afloramento setentrional, estão representados os conglomerados e as arcoses. Estas encontram-se associadas ao vulcanismo da base do Câmbrio.

#### **2.4.2 Rochas Magmáticas**

##### **2.4.2.1 Ultrabásitos e basitos parcial ou totalmente serpentinizados**

O maciço básico de Alter do Chão – Cabeço de Vide é constituído por esta série petrográfica, tratando-se de um extenso afloramento alongado segundo a direção NW-SE, intrusivo na série carbonatada acima descrita. Os basanitos são compostos por gabros, gabros olivínicos e anortosíticos; os ultrabásitos encontram-se por vezes serpentinizados e são constituídos por peridotitos, dunitos e piroxenitos.

Os basanitos são responsáveis pelos relevos residuais que se salientam no planalto calcário e os ultrabásitos constituem uma superfície de erosão deprimida em relação aos basitos.

##### **2.4.2.2 Ortognaisses graníticos e sieníticos hiperalcalinos**

Os ortognaisses graníticos e sieníticos hiperalcalinos são rochas que formam maciços alongados ou filões, com sinais evidentes de deformação tectónica, apresentando às vezes textura blastomilonítica. Estas rochas com as arcoses e conglomerados do vulcanismo da base do câmbrio limitam a NE o sistema aquífero de Monforte-Alter do Chão.

### **2.5 Tectónica**

As formações associadas ao Sistema Aquífero de Monforte-Alter do Chão estão afetadas por tectónica da fase orogénica ( $F_1$ ) anteviseana, que deu origem a dobras deitadas para W e SW, seguida de carreamento para SW.

A fase ( $F_2$ ) antevestefaliana, deu origem a dobras em léque, com o plano axial subvertical, de direção NW – SE, à qual se seguiu a geração de falhas transcorrentes curvas, sinistróginas (Gonçalves, 1973).

Há ainda que referir a fase de magmatismo ordovícico, durante a qual se registou a intrusão dos diversos maciços plutónicos que afetam as formações câmbrias (Gonçalves, 1973).



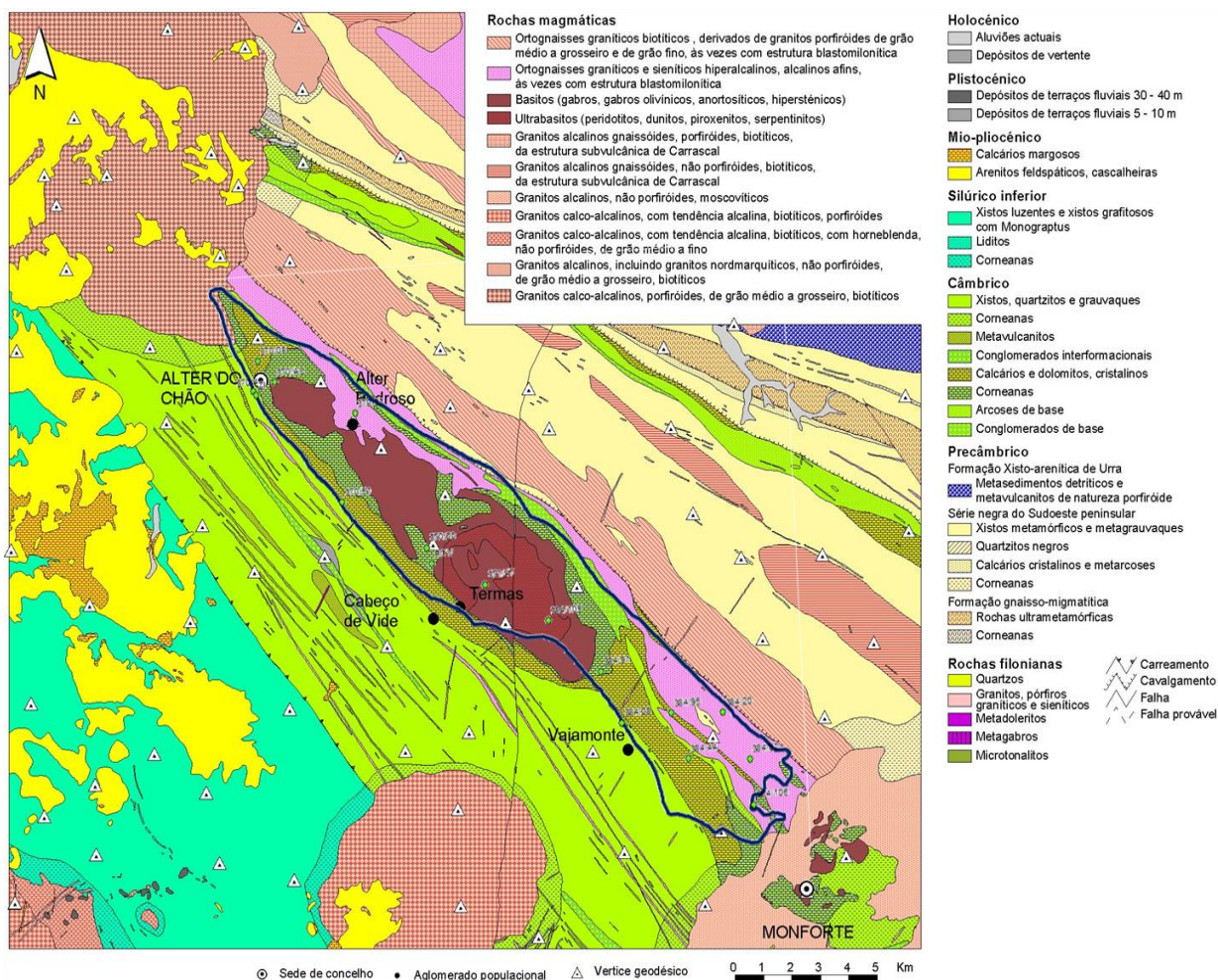


Figura 8: Enquadramento geológico da Massa de Água / Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, com base na cartografia geológica representada na Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000, Folhas 32-B (Portalegre) e 32-D (Sousel), e limite de aquífero água, adaptado de snirh.

## 2.6 Enquadramento Hidrogeológico

O Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão é composto por um aquífero central e um aquífero periférico envolvente, com ligação hidráulica entre si (ERSHA, 1999).

O aquífero central (30 Km<sup>2</sup>) corresponde ao Maciço Básico de Alter do Chão - Cabeço de Vide, constituído por rochas ultrabásicas, básicas e corneanas de contacto. O aquífero periférico (39 Km<sup>2</sup>) desenvolve-se em dolomitos, calcários dolomíticos e mármore calcíticos (Almeida *et al.*, 2000).

O sistema é livre em ambas as formações, apresentando características do tipo cársico-fissurado nos dolomitos e calcários, e do tipo fracturado, nos gabros. De acordo com Fernandes, 2001, recebe recarga diretamente da precipitação, não parecendo existir qualquer cedência de água a partir das formações encaixantes. Possui uma descarga natural durante todo o ano, através de nascentes, que se situam ao longo do bordo SW, no contacto entre a formação carbonatada e os xistos (Fernandes, 2001).

Em ensaios hidrodinâmicos realizados por Carvalho e Costa (1998) as rochas carbonatadas revelaram valores de transmissividade entre 133 e 257 m<sup>2</sup>/dia, o que representa elevada

permeabilidade para o aquífero desenvolvido nos calcários. Nas rochas ultrabásicas e básicas as produtividades das captações subterrâneas variam entre 1,69 e 1,99 L/s, com caudais muito mais elevados na zona de Cabeço de Vide (Fernandes, 2001).

No aquífero, os furos mais produtivos situam-se no bordo SW do sistema (Fernandes e Francés, 2009).

O fluxo subterrâneo á escala regional desloca-se para SW. Nos extremos N e S do sistema esta tendência é alterada, respetivamente, para S-SE e ESSE (Fernandes, 2001) (Figura 9). Os sentidos do escoamento subterrâneo são concordantes, quer com o padrão de distribuição espacial das nascentes (ao longo do bordo SW da estrutura), quer com os sentidos de escorrência das linhas de água.

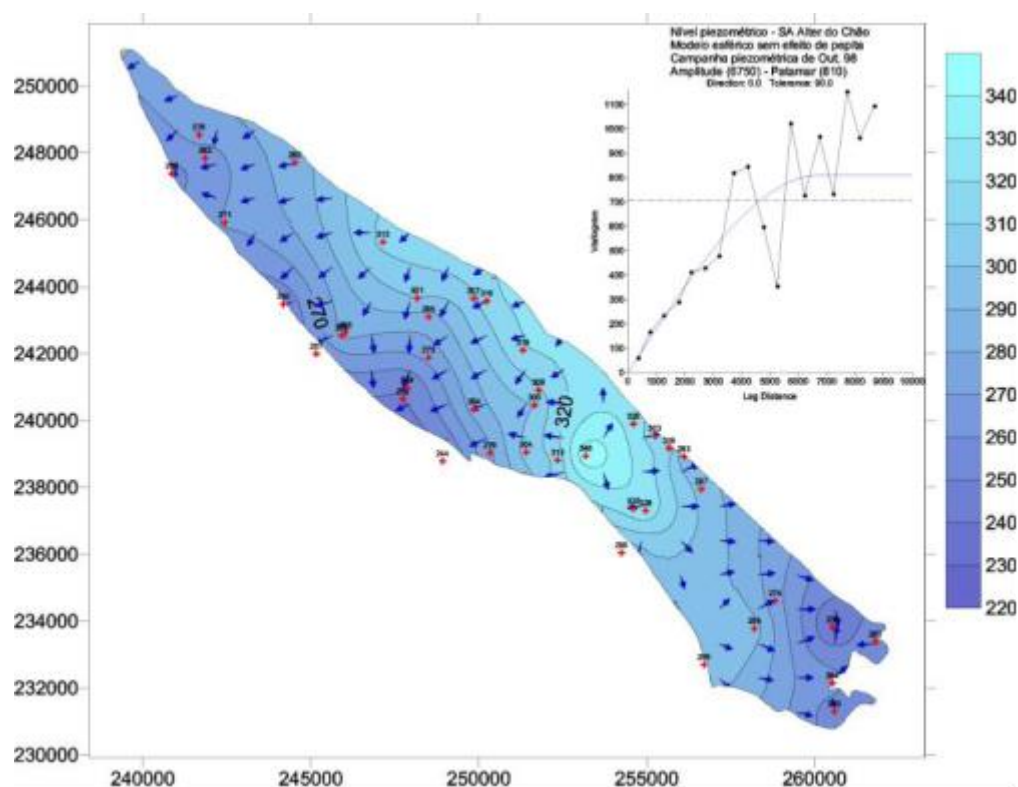


Figura 9: Superfície piezométrica e sentidos de fluxo em Outubro de 1998 (Fernandes e Francés, 2009)

A Massa de Água apresenta composição química com fácies do tipo bicarbonatada calco-magnésiana e bicarbonatada cálcica (Marques *et al.*, 2008), distribuindo-se, de forma homogênea, por todo o sistema. No bordo sul do afloramento dos gabros, perto a Cabeço de Vide, a água apresenta fácies do tipo bicarbonatada magnésiana e magnésica-cálcica, o que significa que as águas tiveram algum tempo de circulação em dunitos e gabros serpentinizados (Costa *et al.*, 1993). A água das termas de Cabeço de Vide distingue-se das outras, por ter composição química de fácies do tipo cloretada-bicarbonatada sódica-cálcica e baixa mineralização, devido a fenómenos de interação com os dunitos, da qual resulta precipitação de serpentina e calcite (Carvalho *et al.*, 2007). Na região de Monforte e ao longo do bordo norte do sistema, existe um aumento do ião cloreto nas águas subterrâneas, apresentando, fácies do tipo bicarbonatada-cloretada calco-magnésiana. O enriquecimento em cloreto parece ter origem antrópica associada ao gado existente nessa zona e das áreas urbanas, embora não se possa excluir a hipótese de resultar da mistura com águas de outras formações (Fernandes, 2001).



### 2.7 Qualidade ambiental

A Massa de Água Monforte – Alter do Chão é afetada por focos de contaminação pontual e focos de contaminação difusa. A contaminação pontual é constituída por descargas de águas residuais domésticas e de pequenas indústrias nas linhas de água, fossas sépticas, descargas de ETAR, suiniculturas, entre outros. Os focos de contaminação difusa estão associados à prática de agricultura intensiva, com aplicação de grandes quantidades de adubos fosfatados e azotados, e boviniculturas (Fernandes, 2001).

A rede de monitorização de águas subterrâneas estabelecida (pelo SNIRH) para cumprimento da Directiva Nitratos tem revelado durante os últimos anos, em algumas estações, concentrações do ião nitrato na água, superiores a 50 mg/L (Figura 10).

A figura 10 mostra a evolução da concentração de nitratos no sistema Aquífero Monforte-Alter do Chão nos anos de 2010, 2011 e 2015.

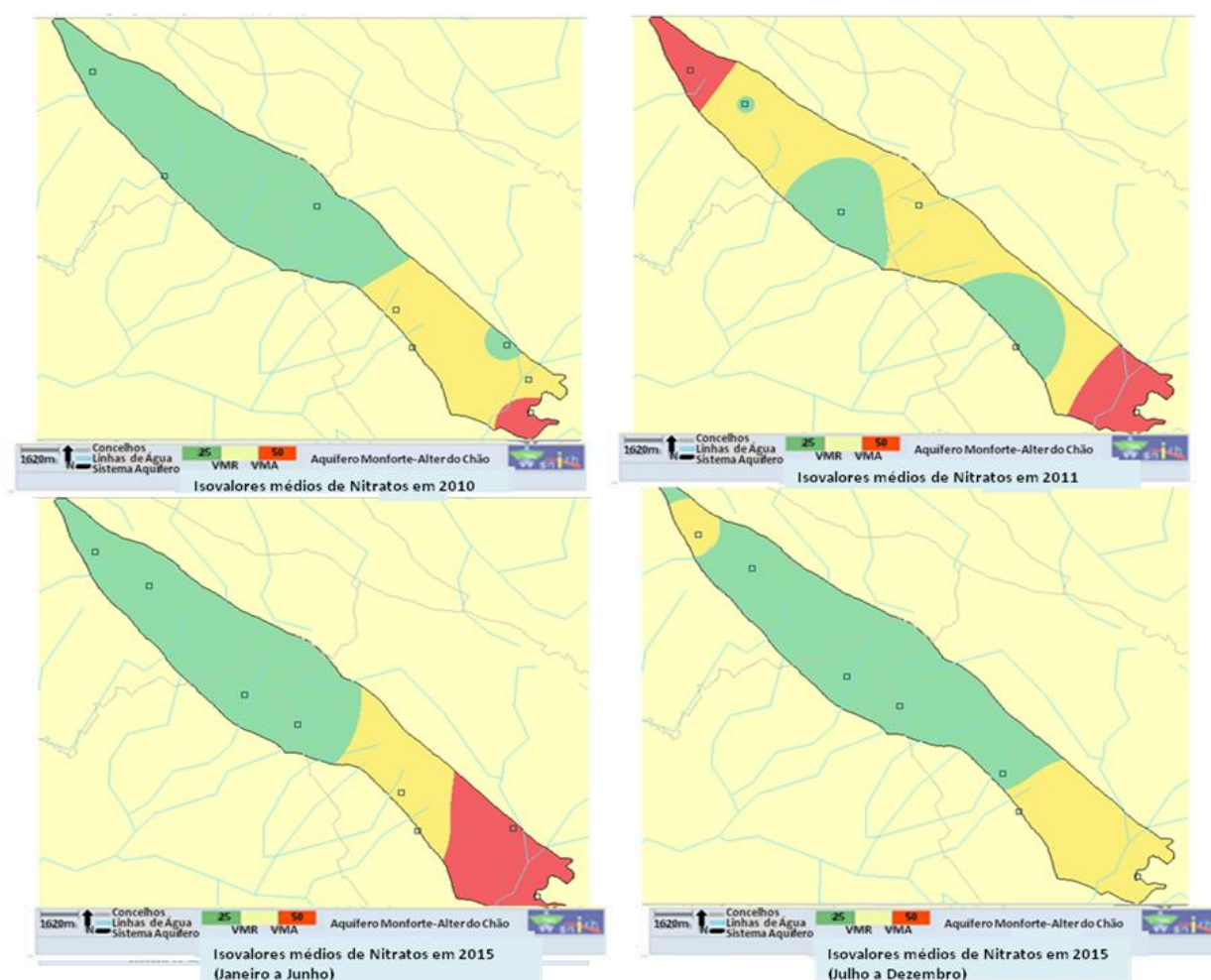


Figura 10: Isovalores do parâmetro nitrato no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão (2010 (canto superior esquerdo), 2011 (canto superior direito) e 2015 (em baixo)), (estações de monitorização), adaptado de SNIRH.

### 3. Metodologia

Este estudo contou com a realização de uma campanha para amostragem das águas subterrâneas e solos em julho de 2015, mas também com os dados obtidos por Carvalho *et al.*, (2011), em setembro de 2010 e Março/Maio de 2011, e aqui trabalhados em conjunto.

A amostragem de águas subterrâneas para a realização deste estudo teve como base as estações de monitorização do SNIRH localizadas na Massa de Água Monforte – Alter do Chão.

As análises efetuadas aos solos foram apenas realizadas em amostras recolhidas, na 3ª campanha no mês de Julho de 2015.

#### 3.1 Locais de Amostragem de Águas

Carvalho *et al.* (2011) realizaram o estudo sobre 15 pontos de água (na 1ª e 2ª campanha), dos quais 8 são furos, 5 poços e os restantes nascentes (Figura 11).

Na 3ª campanha foram feitas 9 amostragens de água subterrânea proveniente da Massa de Água Monforte – Alter do Chão (Figura 11), dos quais 6 são furos, 1 poço, uma ribeira e uma nascente, foram efetuadas a 7 e 8 de Julho de 2015. A água recolhida em cada amostragem foi utilizada na realização de ensaios laboratoriais.

Na Tabela 1 estão representadas as amostras e respetivas referências amostradas em cada campanha.



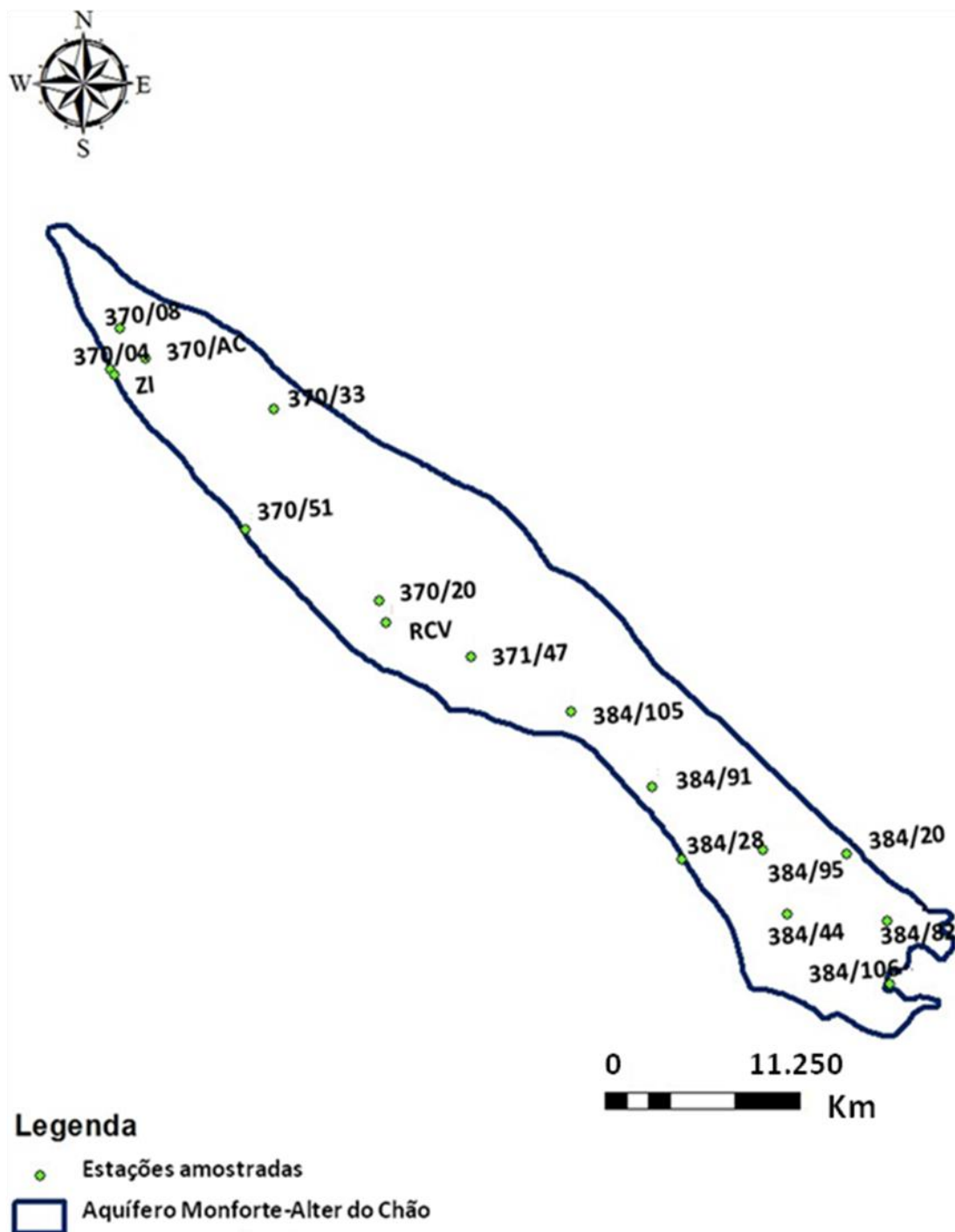


Figura 11: Localização dos pontos de água amostrados por Carvalho *et al.* (2011) em 2010 (1ª campanha) e 2011 (2ª campanha) e no âmbito deste trabalho em 2015 (3ª campanha).

Na tabela seguinte encontram-se representadas as estações em que foram recolhidas as amostras, assim como a referência das amostras e em que campanhas esses pontos de amostragem foram recolhidos e analisados.

Tabela 1: Listagem dos pontos de água amostrados nas 3 campanhas.

Estação	Ref. Amostra	1ª Campanha	2ª Campanha	3ª Campanha
370/04	NT 04	x	x	x
370/08	NT 08		x	x
370/20	NT 20	x	x	x
370/33	NT M	x	x	
370/51	NT 51	x	x	
370/AC	NT 33	x	x	
371/47	NT 47	x	x	x
384/20	NT 20B	x	x	x
384/28	NT 28	x	x	
384/44	NT 44	x	x	
384/82	NT 82	x	x	x
384/91	NT 91	x	x	x
384/95	NT 95	x	x	
384/105	NT 105	x	x	
384/106	NT 106	x	x	
ZI	NT 07			x
RCV	NT 05			x

### 3.2 Locais de Amostragem de Solos

Na 3ª campanha foram recolhidas 18 amostras de solos provenientes da área aflorante do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, a 7e 8 de Julho de 2015. Os solos recolhidos foram objeto de ensaios laboratoriais para identificação do conteúdo em argila, matéria orgânica e nitratos, com o objetivo de correlacionar estes parâmetros com as concentrações de nitratos nas águas subterrâneas (Figura12).

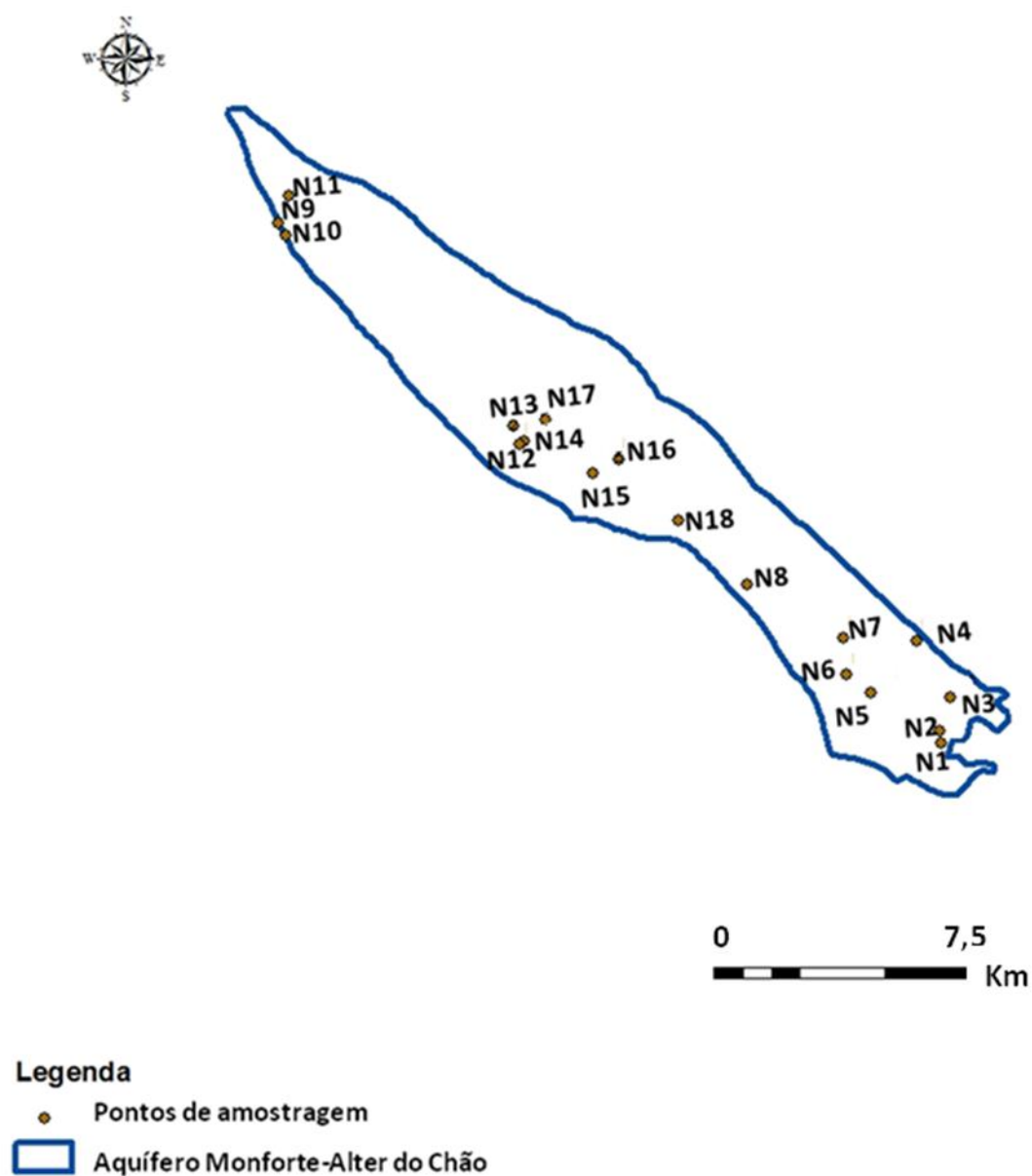


Figura 12: Locais de amostragem dos solos

## 4. Métodos Analíticos

### 4.1 Parâmetros medidos no campo

Os parâmetros medidos no campo foram: a temperatura, o pH, a condutividade elétrica e o potencial de oxidação-redução.

A elevação da temperatura de um aquífero pode ser resultado de poluição urbana e doméstica.

O valor de pH representa uma medida da acidez ou da alcalinidade de uma água.

A condutividade elétrica permite avaliar o grau de mineralização, entre o teor de sais minerais presentes na água e a resistência que esta faz à passagem da corrente elétrica.

O potencial de oxidação-redução é um parâmetro que indica se ocorreu maior ou menor dissolução de oxigénio na água.

A medição foi realizada *in situ*, através de potenciómetros e, no caso da condutividade elétrica, foi usado um condutivímetro.

### 4.2 Trabalho de Laboratório

Os ensaios de laboratório realizados nas águas e solos foram efetuados no Laboratório de Análise Química por Via Húmida, no Laboratório de Processos Costeiros e no Laboratório de Mecânica dos Solos, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no Departamento de Geologia.

#### 4.2.1 Determinações Analíticas na Água

As águas foram analisadas quanto ao total de carbono inorgânico dissolvido. Para tal, procedeu-se à determinação do CO<sub>2</sub> livre e da alcalinidade. O CO<sub>2</sub> livre foi analisado por titulação com uma solução de 1/44 mol/L de NaOH, até atingir o valor de pH de 8,3.

A alcalinidade foi determinada por titulação de uma solução de 0,05 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até pH 4,45. O modelo do potenciómetro que efetuou consecutivamente as medições de pH foi o *Eutech instruments* pH600.

As restantes determinações químicas foram realizadas no *Activation Laboratories Ltd*, no Canadá: análise elementar por ICP-MS e análise de aniões por cromatografia iónica, em que o limite de deteção de nitrato (NO<sub>3</sub>) é de 0.01mg/L e do sulfato (SO<sub>4</sub>) de 0.03 mg/L.

A determinação dos isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  foi realizada no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Biologia Ambiental da Faculdade de Ciências, Universidade Lisboa: análise da Espectrometria de Massa (IRMS), em que o limite de deteção de 0.1‰.

As determinações de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em nitratos foram efetuada no Environmental Isotope Laboratory, Dept. of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, no Canadá.

#### 4.2.2 Caracterização dos Solos

Os solos foram recolhidos e colocados em sacos referenciados de N1 a N18; no laboratório foram quarteados para a realização de diversos ensaios laboratoriais. Algumas amostras estiveram na estufa a 60°C, para retirar a humidade neles existente.

Os solos foram objeto dos seguintes ensaios: percentagem de finos; conteúdo em matéria orgânica; granulometria de finos (Malvern) para determinar a percentagem de argila e silte presente em cada amostra; teste de lixiviação dos solos, para determinação da quantidade de nitratos solubilizados.

As determinações analítica N total e do C total, foi realizada no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Biologia Ambiental da Faculdade de Ciências, Universidade Lisboa.

A composição isotópica dos solos, para determinação dos isótopos de  $^{15}\text{N}$  e  $^{13}\text{C}$ , foi realizada no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Biologia Ambiental da Faculdade de Ciências, Universidade Lisboa.

As amostras foram analisadas relativamente aos aniões lixiviados. Nestas análises determinaram-se os valores de  $\text{NO}_3$  (N),  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$ .

##### 4.2.2.1 Determinação da percentagem de finos

A separação do material fino ( $<63\mu\text{m}$ ) e grosseiro ( $>63\mu\text{m}$ ) foi realizada pelo método de via húmida. Foram pesados aproximadamente 100g de amostra quarteada que passou através de um crivo de  $63\mu\text{m}$ . No fim, a fração fina foi seca em banho de areia a 60°C e a fração grosseira esteve na estufa de 100°C até secar. A classificação textural dos solos foi feita com base na percentagem da fração superior a  $63\mu\text{m}$ , de acordo com o autor Flemming (2000; Tabela 2).

Tabela 2: Classificação textural dos sedimentos (Flemming, 2000).

<b>&gt; 63 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Classificação</b>
95-100	Areia
95-75	Areia Pouco Vasosa
50-75	Areia Vasosa
25-50	Vasa Arenosa
5-25	Vasa Pouco Arenosa
0-5	Vasa

##### 4.2.2.2 Determinação do Teor de Matéria Orgânica (M.O.)

A matéria orgânica presente nos solos foi determinada através do método descrito por Kristensen (1990) e Costa (1991).

O teor de matéria orgânica foi realizado na mufla, através do índice  $R_p$ , o qual consiste na queima de matéria orgânica, em duas fases. A primeira corresponde à queima, a 280°C, da matéria orgânica lábil (PI) e a segunda consiste na queima a 520°C, de matéria orgânica refratária (PII).

O índice  $R_p$  é calculado pela percentagem das frações da M.O. lábil e M.O. refratária, através da seguinte expressão:

$$R_p = P_{II} / (P_I + P_{II})$$

Kristensen (1990, 1994) definiu os intervalos de valores de índice  $R_p$  apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Intervalos de índice  $R_p$  sugeridos por Kristensen (1990, 1994).

Autor	Índice $R_p$	Características da M.O.
Kristensen (1990)	0.2 – 0.3	Materiais de plantas ricas em carboidratos e lípidos.
	0.4 – 0.7	Concentrações mais elevadas de linhite, proteínas (animais e plantas) e compostos húmicos.
Kristensen (1994)	≈ 0.2	Materiais de plantas ricas em carboidratos (celulose)
	0.5 – 0.6	Matéria orgânica rica em proteínas, compostos húmicos refractários

Através do índice  $R_p$  é possível conseguir informações sobre a matéria orgânica total.

As amostras de solo foram classificadas quanto ao teor de matéria orgânica total de acordo com Costa (1991) (Tabela 4).

Tabela 4: Classificação dos sedimentos de acordo com o teor em Matéria Orgânica adaptado de Costa (1991).

% Matéria Orgânica		Nível de Matéria Orgânica
Textura Grosseira	Textura Média Fina	
0 - 0.5	<1	Muito Baixo
0.5 - 2	1 - 2	Baixo
2 - 3	2 - 5	Médio
3 - 5	5 - 7	Moderadamente Alto
5 - 10	7 - 15	Alto
10 - 20	15 - 30	Muito Alto

A determinação do teor de matéria orgânica teve em conta as duas etapas distintas referidas anteriormente. Na Tabela do anexo V encontram-se os valores dos ensaios realizados.

#### 4.2.2.3 Teste de Malvern (granulometria de finos)

Para determinar o teor de argila de cada amostra, utilizou-se a fração da amostra com dimensões inferiores ao crivo de 4  $\phi$ . Para tal, a amostra de solo foi submetida a uma granulometria de finos por difração de raios laser, utilizando-seo *Malvern Particle Size Analyzer MS2000*.

#### **4.2.2.4 Teste de lixiviação dos solos**

O teste de lixiviação dos solos, foi feito passando 500 ml de água destilada por cada uma das amostras de solo (aproximadamente 100g). Colocou-se 50 ml da água filtrada em frascos de 100 ml e depois fez-se a análise dos isótopos. A água que passou através dos solos foi analisada no Environmental Isotope Laboratory, Dept. of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, no Canadá, de modo a se determinar as espécies lixiviadas.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Análises físico-químicas

As Tabelas dos anexos II, III e IV apresentam os resultados das determinações dos parâmetros físico-químicos medidos no campo, como, a temperatura, o pH, a condutividade elétrica, assim como a concentração das espécies de carbono dissolvidas (CO<sub>2</sub> livre e Alcalinidade) nas águas das estações amostradas de 2010, 2011 e 2015.

Nas figuras 13 e 14 pode observar-se a variação espacial dos parâmetros medidos em Setembro de 2010, Março/Maio de 2011 (Carvalho *et al.* 2011) e Julho de 2015. As temperaturas das águas, em Setembro de 2010, variaram de 19,3 a 26,8 °C, sendo mais baixas relativamente à amostragem de Março de 2011, que chegou a atingir 29,4 °C, na estação 371/47, tal como esperado por refletirem as temperaturas de inverno; em Julho de 2015 atingiu-se temperaturas de 33,5 °C. Esta variação pode refletir rápida resposta à temperatura atmosférica indicando curto tempo de residência no aquífero ou pequena profundidade deste, tendo em especial atenção à época de amostragem (de inverno temperatura mais baixa e no verão temperatura mais alta); as variações de pH entre campanhas são pequenas, com valores a variarem desde 6,906 a 7,816, na primeira campanha, na segunda de 6,520 a 8,397, e na terceira os valores vão de 6,82 a 8,75.

Os valores de condutividade elétrica variavam entre 424 e 1153 µS/cm, em Setembro de 2010, entre 340 e 1398 µS/cm em Março/Maio de 2011 (Carvalho *et al.* 2011) e em Julho de 2015 de 356 a 1366 µS/cm.

Os valores das amostras da 1ª e 2ª campanha relativos ao potencial redox mostraram tratar-se de águas oxidantes, à exceção das águas das estações 370/AC, 371/47, 384/91 e 384/106 que apresentaram valores de potencial redox mais baixo na 2ª campanha de amostragem.

As águas amostradas revelaram valores de Alcalinidade que variam (Anexo II, III e IV) de 129,5 a 374,5 mg/L (Carvalho *et al.* 2011); de 104 a 427 mg/L (Carvalho *et al.* 2011) e de 86,5 a 420 mg/L, na 1ª, 2ª e 3ª campanha respetivamente.



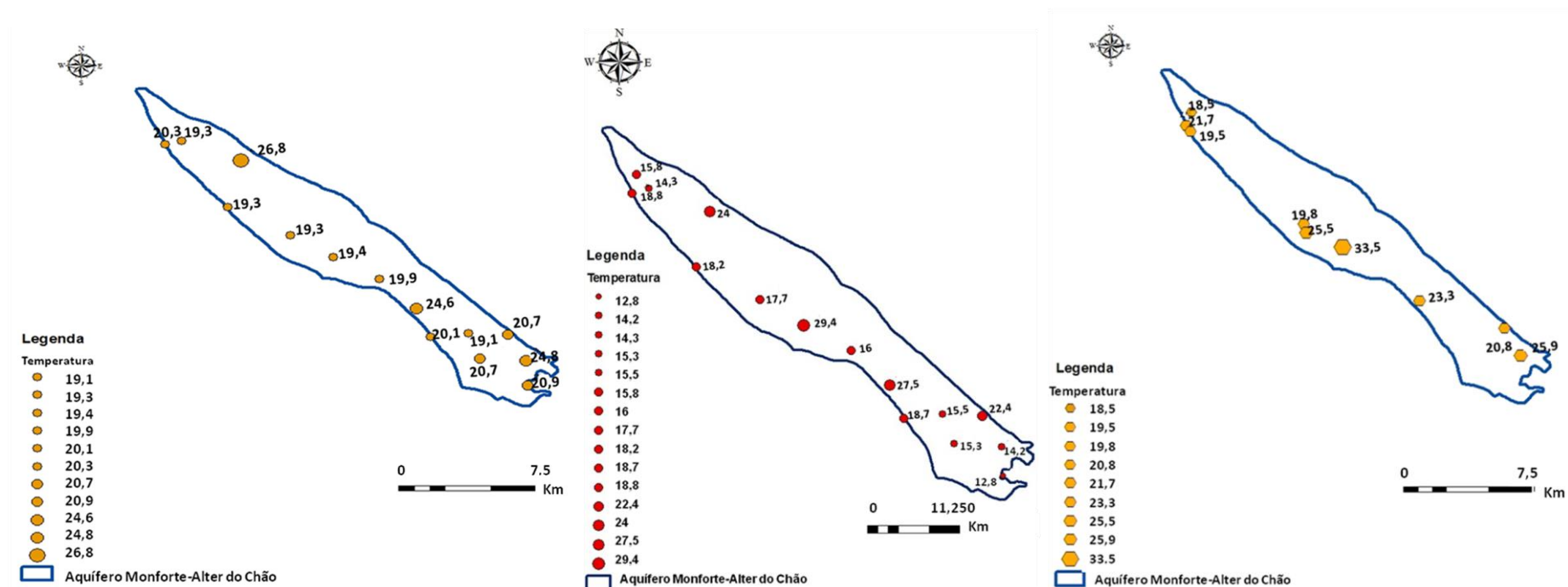


Figura 13: Variação espacial da temperatura das águas subterrâneas amostradas no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, durante as campanhas de Setembro de 2010, Março/Maio de 2011 (adaptado de Carvalho *et al.* 2011) e Julho de 2015 (da esquerda para a direita respetivamente).

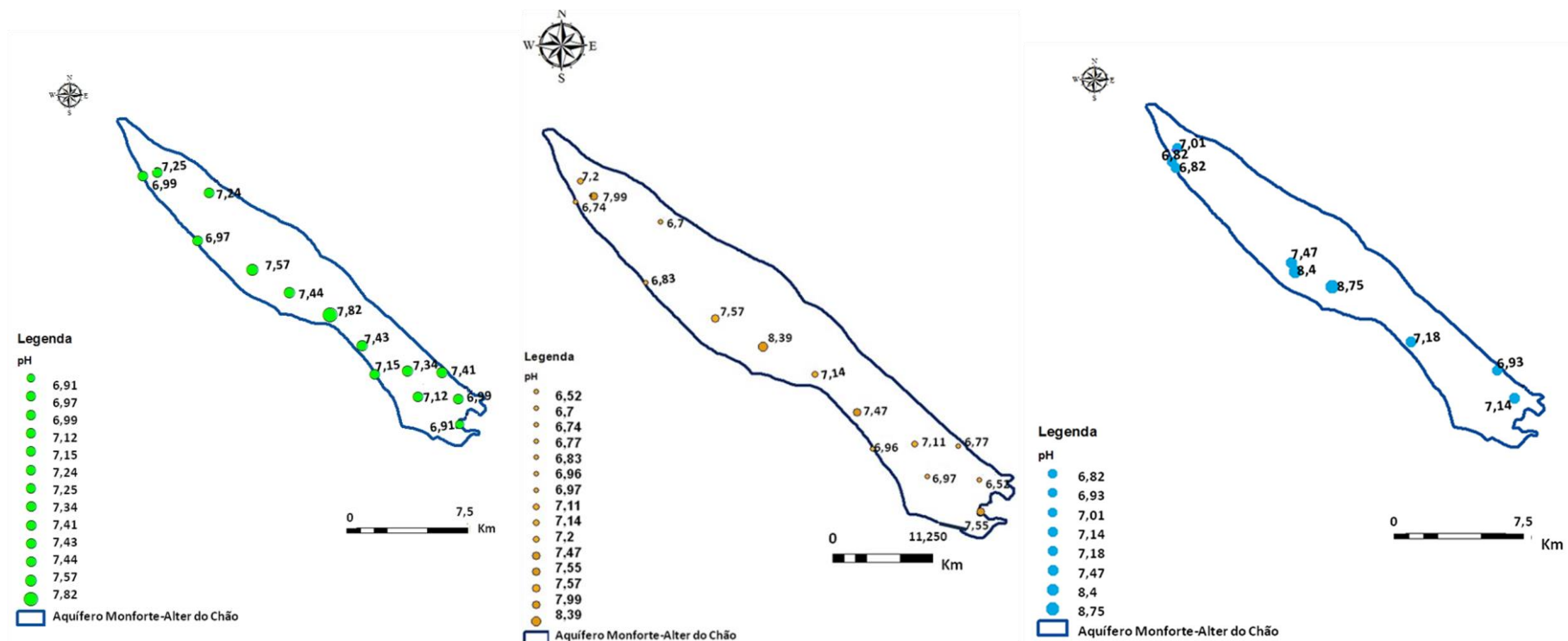


Figura 14: Variação espacial do pH das águas subterrâneas amostradas no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, durante as campanhas de Setembro de 2010, Março/Maio de 2011 (adaptado de Carvalho *et al.* 2011) e Julho de 2015 (da esquerda para a direita respetivamente).

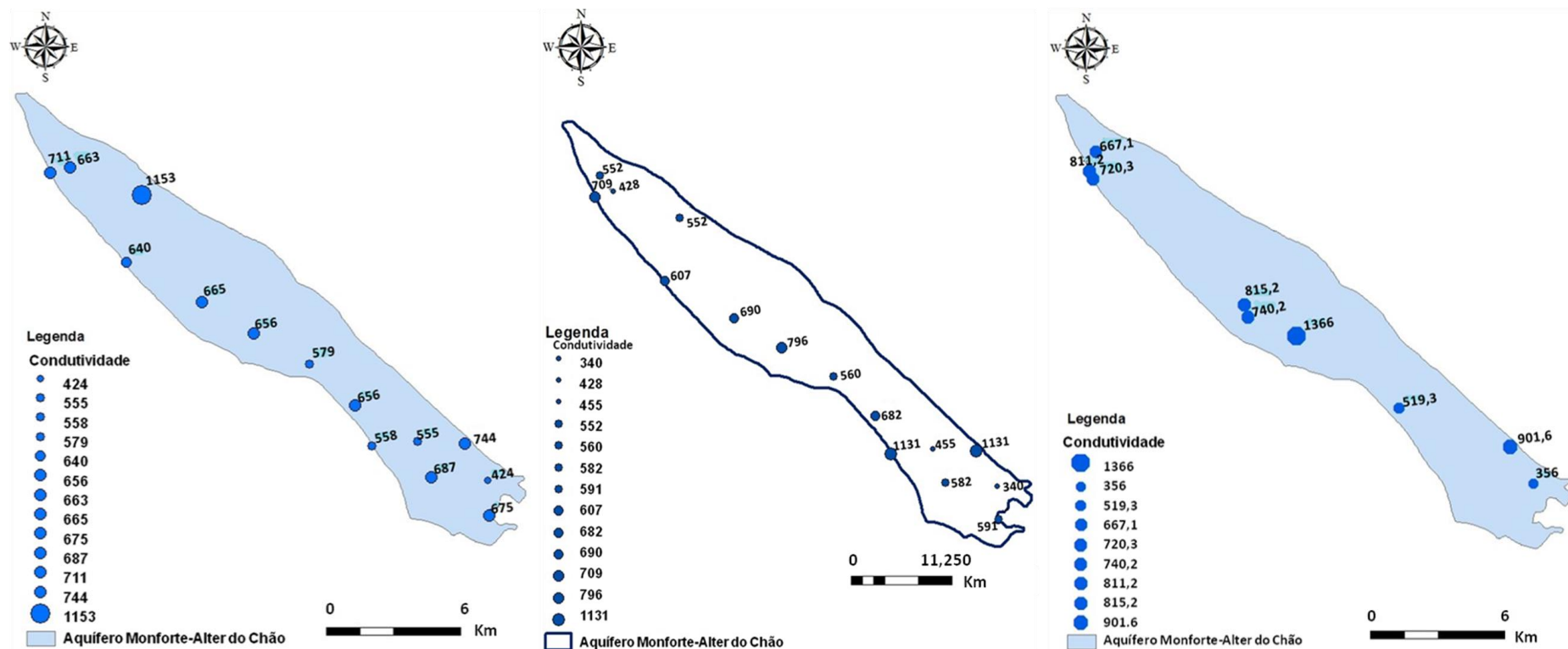


Figura 15: Variação espacial da condutividade eléctrica das águas subterrâneas amostradas no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, durante as campanhas de Setembro de 2010, Março/ Maio de 2011 (adaptado de Carvalho *et al.* 2011) e Julho de 2015 (da esquerda para a direita respetivamente).

As figuras 16 e 17 mostram a distribuição da concentração de nitrato dissolvido nas águas analisadas, na 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> campanha em Setembro de 2010, em Março/Maio de 2011 (Carvalho *et al.* 2011) e em Julho de 2015, respetivamente. Como se pode observar, existia uma maior concentração de nitratos na estação 370/33 na campanha de Setembro de 2010, localizada na região de Monforte.

A estimativa da variação espacial da concentração do ião nitrato na Massa de Água Monforte – Alter do Chão (Figuras 16 e 17) foi efetuada com recurso ao método da krigagem para as estações em que foram recolhidas as amostras da 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> (Carvalho *et al.* 2011) e 3<sup>a</sup> campanha.

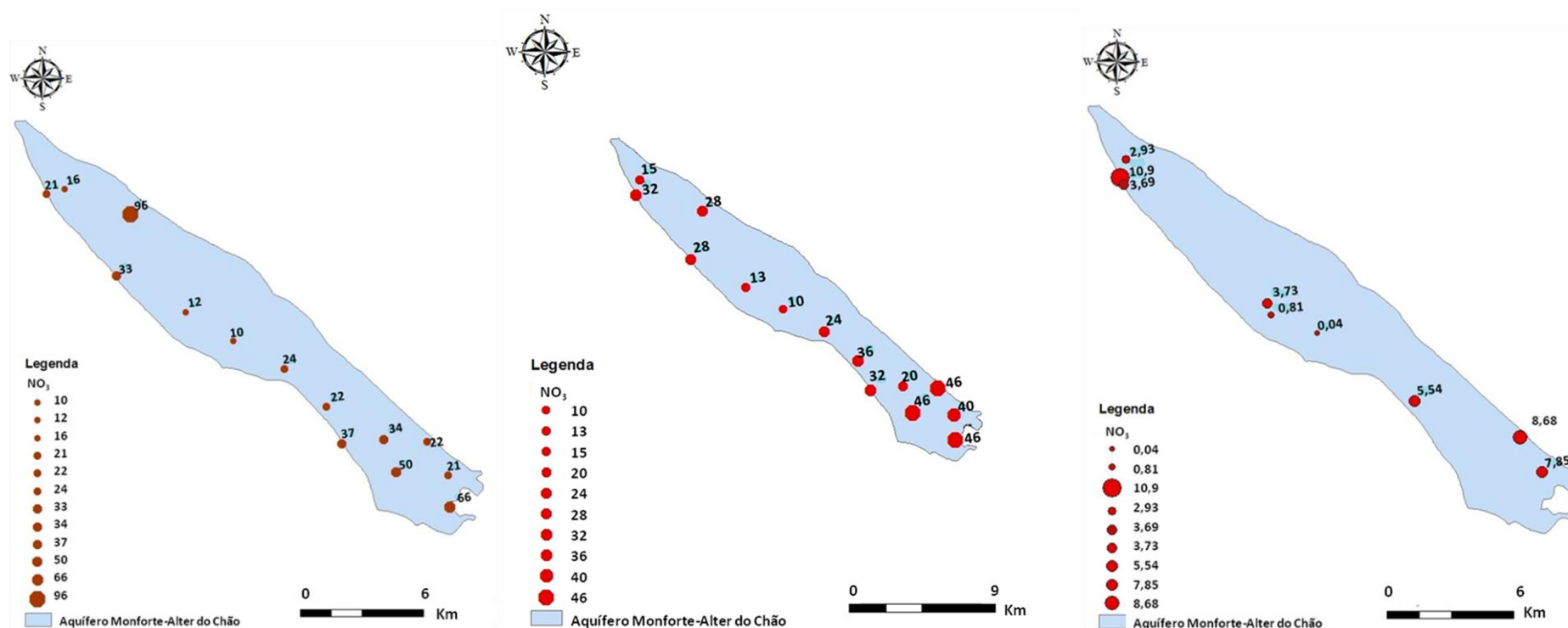


Figura 16: Concentração do ião nitrato na água das estações de monitorização amostradas em Setembro de 2010, Março/ Maio de 2011 (adaptado de Carvalho *et al.* 2011) e Julho de 2015. (da esquerda para a direita respetivamente).

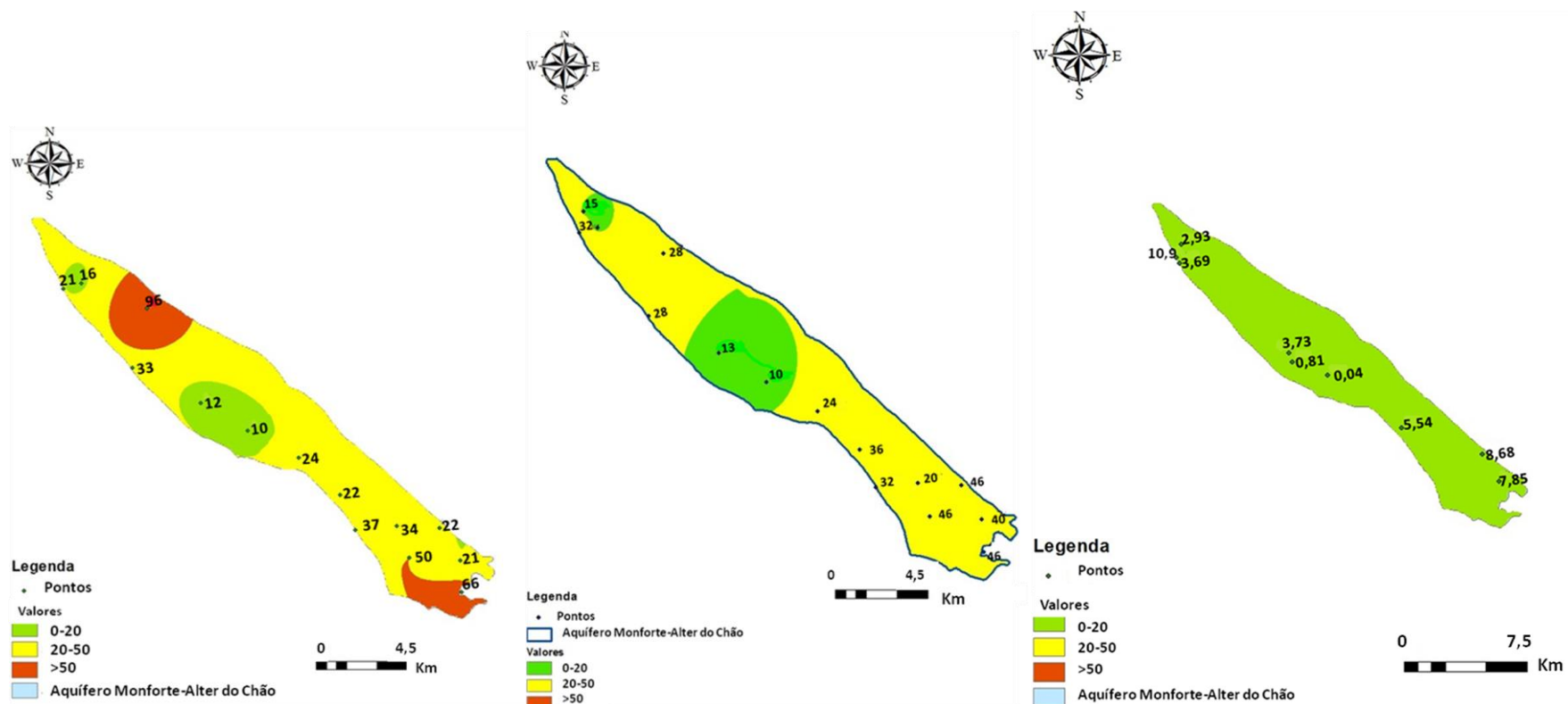


Figura 17: Estimativa da distribuição espacial da concentração do ião nitrato na água das estações de monitorização amostradas em Setembro de 2010, Março/Maio de 2011 (adaptado de Carvalho *et al.* 2011) e Julho de 2015 pelo método de *krigagem* (da esquerda para a direita respetivamente).

## 5.2 Caracterização química

A caracterização química foi feita aos elementos maiores, como o Cálcio, o Magnésio, o Sódio, o Cloreto, o Sulfato, o Nitrato, entre outros. Os valores destes encontram-se no anexo VIII.

Em relação às análises químicas efetuadas aos elementos maiores, na 1ª, 2ª (Carvalho *et al.*, 2011) e 3ª campanha às águas, é possível verificar que o Magnésio varia de 9,96 a 87,2mg/L, o Cloreto de 13,7 a 73,3 mg/L, o Cálcio varia de 9,7 a 120 mg/L, o Sódio de 8,38 a 46,4 mg/L, o Potássio varia de 0,44 a 12,9 mg/L, o valor de Sulfato de 10 a 83 mg/L e o valor de nitrato de 0,04 a 96 mg/L.

## 5.3 Análises Isotópicas

No estudo das razões isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas subterrâneas pertencentes à Massa de água / Sistema Aquífero Monforte Alter do Chão foram obtidos resultados da 1ª e 2ª campanha, expressos nas Tabelas 5 e 6 respetivamente.

Tabela 5: Resultados isotópicos das razões de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, em amostras de Setembro de 2010 (Carvalho *et al.*, 2011, Fernandes *et al.*, 2017).

Estação	Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
370/04	NT 04	-4,91	-27,5
370/20	NT 20	-4,78	-26,4
384/20	NT 20B	-5,15	-28,7
384/28	NT 28	-5,24	-27,4
384/44	NT 44	-5,15	-29,3
371/47	NT 47	-3,90	-22,3
370/51	NT 51	-4,70	-25,0
384/82	NT 82	-5,13	-29,6
384/91	NT 91	-5,11	-28,2
384/95	NT 95	-5,23	-28,2
384/105	NT 105	-4,44	-25,6
384/106	NT 106	-4,95	-28,4
370/AC	NT AC	-4,91	-25,8

Tabela 6: Resultados isotópicos das razões de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho de 2015.

Nome	Estação	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
LAGO	NT 04	-3,5	-26,4
ESTORIL	NT 08	-4,3	-30,9
370/20	NT 20	-3,6	-26,2
CHARCO	NT 47	13,4	38,7
384/20	NT 20B	-4,2	30,8
384/82	NT82	-4,1	-31,1
NOVO	NT 91	-4,5	-30
ZI	NT 07	-4,1	-30,2
RCV	NT 05	-3,3	-29,9

Em Setembro de 2010 os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram entre -5,24 e -3,90 ‰ e os de  $\delta^2\text{H}$  entre -29,6 e -22,3 ‰ (Carvalho *et al.*, 2011, Fernandes *et al.*, 2017), mostrando uma variação de 1,34 ‰ e 7,3 ‰ respetivamente.

Os valores isotópicos foram projetados na figura 18, e a sua localização relativamente à reta GMWL.

Nas figuras 18 e 19 estão representadas as composições isotópicas das águas de 2010 e 2015 num diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^2\text{H}$ , juntamente com a reta global das águas meteóricas de Craig (1961) e a reta meteórica de Portugal Continental, definida por Carreira *et al.* (2009).



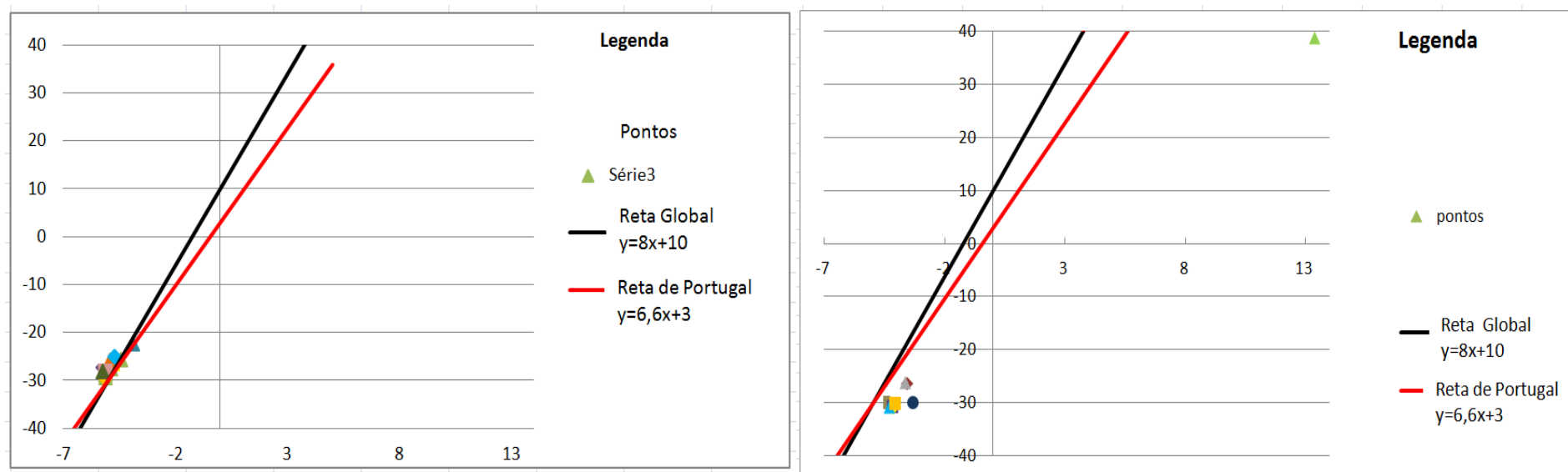


Figura 18: Composição isotópica em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em Setembro 2010, e em Julho de 2015 com a sua localização em relação à GMWL (da esquerda para a direita respetivamente).

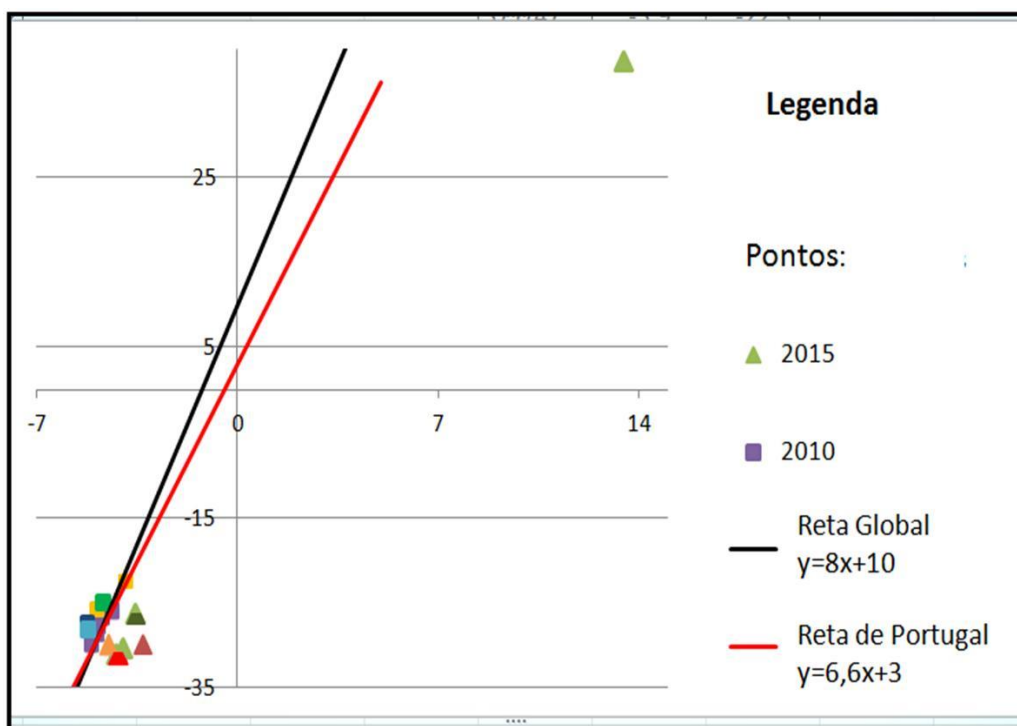


Figura 19: Junção da composição isotópica em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em Setembro de 2010 e Julho 2015, e sua localização em relação à GMWL.

As amostras de 2010 (Figura 18) encontram-se pouco distantes e relativamente próximas da GMWL. Têm um afastamento em relação à GMWL. Estes aspetos sugerem que as amostras de água poderão ter sofrido fracionamento isotópico devido a processos de evaporação.

Das amostras recolhidas em Julho de 2015 os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variavam entre -3,3 e 13,4 ‰ e os de  $\delta^2\text{H}$  variavam entre -26,2 e 38,7 ‰, mostrando uma variação de 16,7 ‰ e 64,9 ‰, respetivamente.

As amostras de água recolhidas em Julho 2015 mostram um desvio da GMWL, como se pode observar pela figura 18 e que se traduz por uma reta de regressão ortogonal.

As amostras (Figura 18) encontram-se pouco dispersas e um pouco afastadas da reta GMWL. Estes fatores sugerem que as amostras poderão ter sofrido fracionamento isotópico devido a processos de evaporação no caso das amostras de referência cinzenta e de referência vermelha; a amostra referência azul escuro apresenta enriquecimento em  $\delta^{18}\text{O}$  e a amostra de referência verde claro empobrecimento em  $\delta^{18}\text{O}$ ; os primeiros casos devem estar relacionados com a interação água-rocha.

Na figura 19, pode-se observar que a projeção dos pontos do ano de 2011 está do lado esquerdo da reta GMWL e dos pontos do ano de 2015 está do lado direito da reta GMWL.

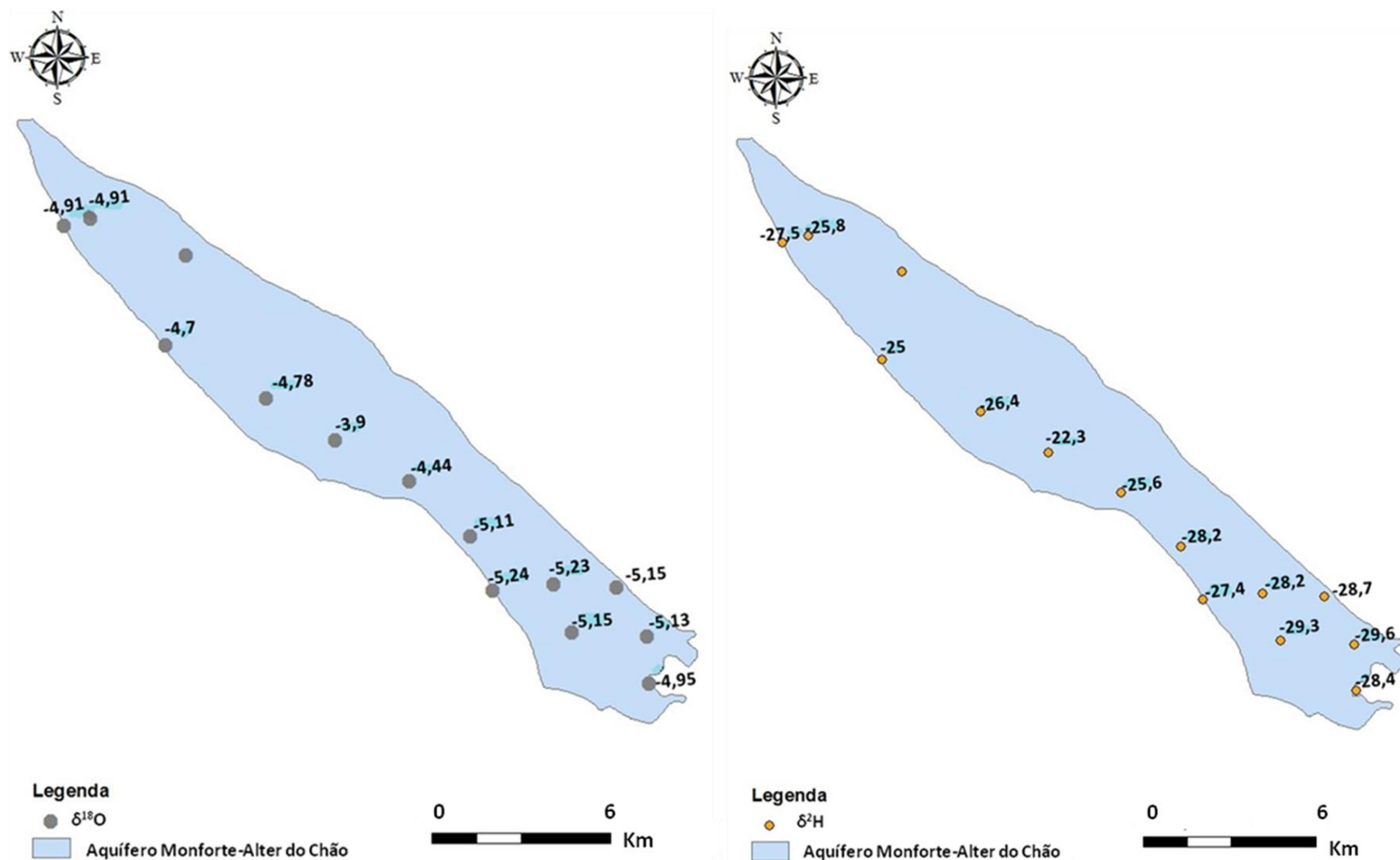


Figura 20: Distribuição espacial da razão isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  na Massa de Água Monforte – Alter do Chão, em amostras de Setembro de 2010 (Carvalho *et al.*, 2011, Fernandes *et al.*, 2017) (da esquerda para a direita).

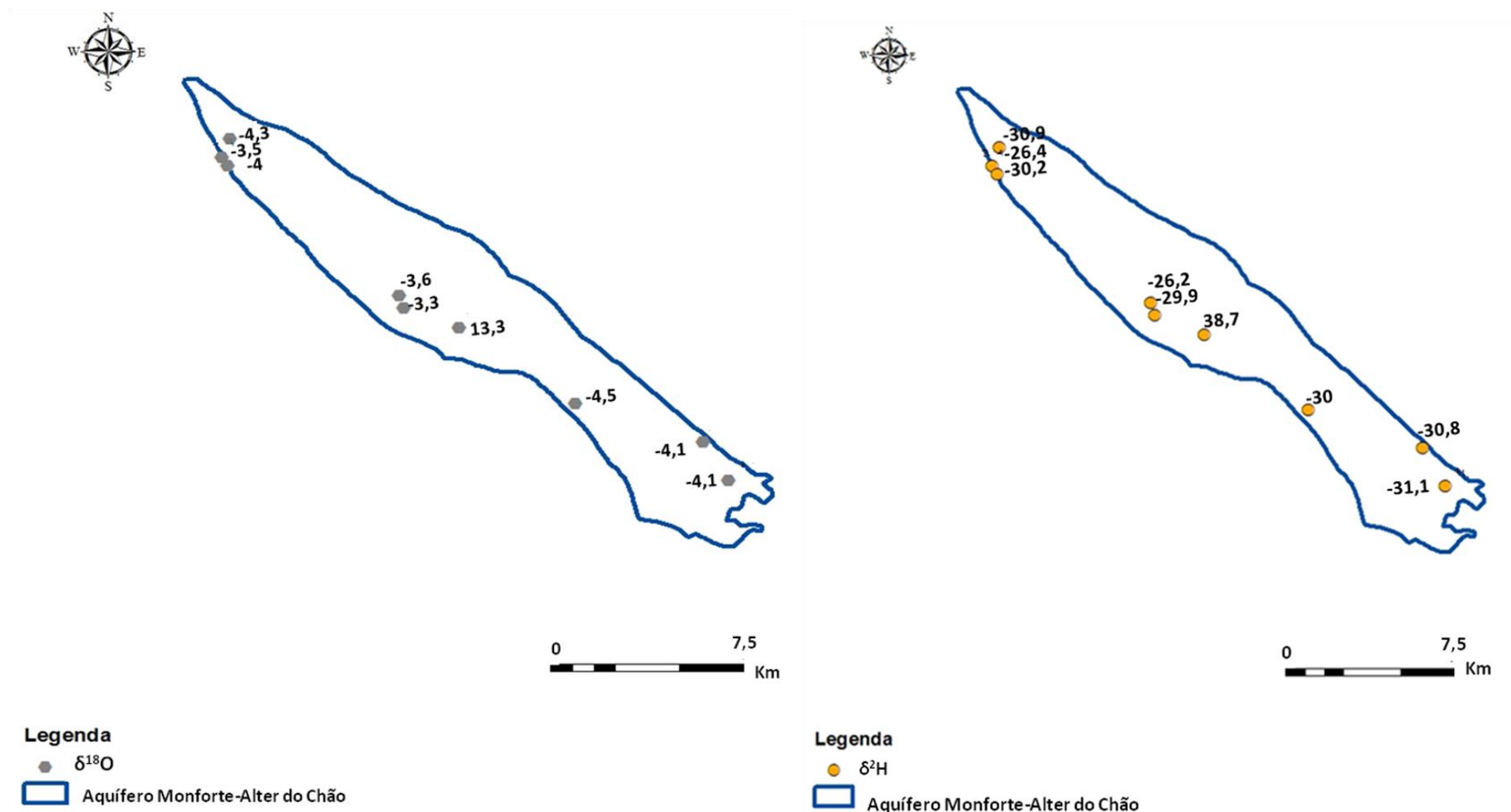


Figura 21: Distribuição espacial da razão isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  na Massa de Água Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015

## 5.4 Solos

Os solos apresentam os resultados das determinações dos parâmetros analisados, para a caracterização dos solos e que foram os seguintes: percentagem de finos e de grosseiros; conteúdo em Matéria Orgânica (lábil e refratária); percentagem de Silte e de Argila em cada amostra através da granulometria de finos (Malvern); determinação do  $^{15}\text{N}$  e  $^{13}\text{C}$ ; e teste de lixiviação dos solos, para determinação da quantidade de nitratos solubilizados.

A Tabela 7 apresenta os resultados da percentagem de finos de acordo com a classificação de Flemming 2000, separando os solos de areias a vasas.

Tabela 7: % de finos

Amostra	% Grosseiros	% finos	Flemmig 2000
N1	86,00	14,00	Areia pouco Vasosa
N2	77,93	22,07	Areia pouco Vasosa
N3	74,48	25,52	Areia Vasosa
N4	91,48	8,52	Areia pouco Vasosa
N5	56,84	43,16	Areia Vasosa
N6	51,50	48,50	Areia Vasosa
N7	22,53	77,47	Vasa pouco Arenosa
N8	56,84	43,16	Areia Vasosa
N9	73,73	26,27	Areia Vasosa
N10	53,04	46,96	Areia Vasosa
N11	67,21	32,79	Areia Vasosa
N12	50,88	49,12	Areia Vasosa
N13	53,79	46,21	Areia Vasosa
N14	80,84	19,16	Areia pouco Vasosa
N15	50,54	49,46	Areia Vasosa
N16	49,17	50,83	Vasa Arenosa
N17	76,81	23,19	Areia pouco Vasosa
N18	51,59	48,41	Areia Vasosa

Relativamente ao teor em matéria orgânica total, constatou-se que os sedimentos mais arenosos como o N1, N2, N4 e N14 apresentam teores baixos de matéria orgânica, no caso do N4 a percentagem de M.O é de 1,45%, e os sedimentos mais vasosos, teores mais elevados de matéria orgânica, o N17 tem uma percentagem M.O de 17,41% (Anexo V).

As amostras foram analisadas quanto à tipologia da matéria orgânica, obtendo-se valores de  $R_p$  entre 0,35 e 0,61 (Figura 22). Estes valores de  $R_p$  indicam a existência de dois grupos distintos, um onde a matéria orgânica lábil predomina com  $R_p < 0.5$  e outro de matéria orgânica refratária, com  $R_p > 0.5$  (Figura 22).

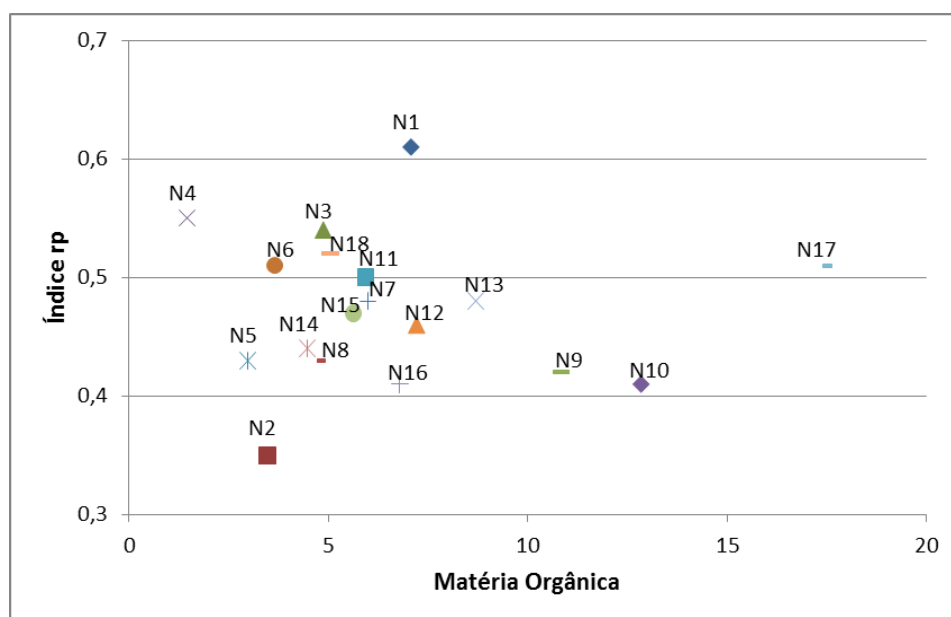


Figura 22: Projeção do índice Rp Vs %matéria orgânica total

Os valores de Rp obtidos para a maioria das amostras variam entre os 0,35 e 0,50, indicando a presença de matéria orgânica mais lábil, estando mais relacionada com plantas ricas em carboidratos (celuloses) e lípidos (Kristensen, 1994). O baixo valor de Rp destas amostras faz sentido, uma vez que a M.O. lábil é característica de ambientes terrestres. São materiais que queimam na primeira fase do ensaio a temperaturas mais baixas.

#### 5.4.1 Isótopos dos solos

Os isótopos analisados aos solos foram o  $^{15}\text{N}$  e o  $^{13}\text{C}$ .

O  $^{15}\text{N}$  varia de 0,8 a 7,9, sendo a amostra mais elevada a N9, o  $^{13}\text{C}$  tem valores a variar desde -23,6 a -28,6 sendo a amostra maior o N2.

#### 5.4.2 Malvern

Para se determinar se a amostra era mais siltosa ou argilosa, realizou-se uma granulometria de finos por difração de raios laser, que neste caso foi o *Malvern Particle Size Analyzer MS2000* (Anexo V).

A amostra mais argilosa é o N7 (8,04% de argila).

No Anexo V, pode observar-se a variação dos parâmetros analisados para a caracterização dos solos, em Julho de 2015. A percentagem de finos varia de 8,52% a 77,47%, sendo a amostra com mais percentagem de finos o N7. A percentagem de Matéria Orgânica varia desde 1,45% a 17,41% (N17); a percentagem de Argila apresenta valores de 0,92% a 8,04%, sendo a amostra mais argilosa o N7; o  $^{15}\text{N}$  varia de 0,8 a 7,9 (N9) e o  $^{13}\text{C}$  tem valores desde -23,6 a -28,6 (N2).

O Azoto total (N) analisado nos solos variou de 0 a 0,8%, sendo a amostra com o teor mais elevado em azoto o N17. O Carbono total variou de 0,1 a 18,2% sendo a amostra com mais carbono o N17.

### 5.4.3 Lixiviação dos solos

Relativamente à lixiviação dos solos, analisou-se os isótopos de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  e os nitratos presentes nos solos. Constatou-se que o solo com o valor maior em  $^{15}\text{N}$  é o N15 com o valor de 15,15‰ e com o valor mais baixo o N3 com o valor de -8,5‰. O  $^{18}\text{O}$  tem valores a variar de -1,89 (N10) a 11,4‰ (N15) e os valores de nitratos a variar de 0,01mg/L (N4) a 7,13mg/L (N1).

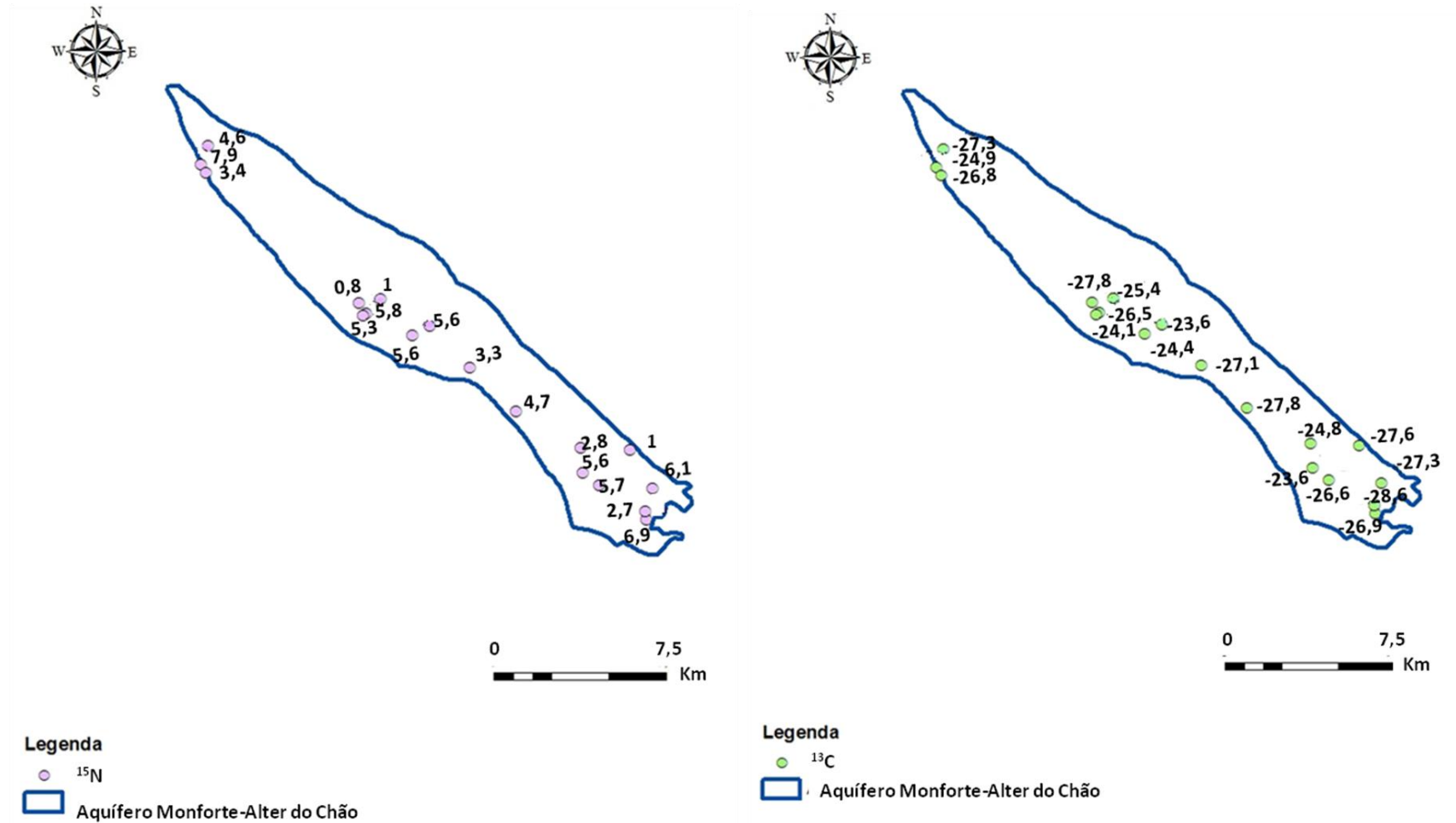


Figura 23: Distribuição espacial do  $^{15}\text{N}$  e  $^{13}\text{C}$  nos solos amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015. (da esquerda para a direita).



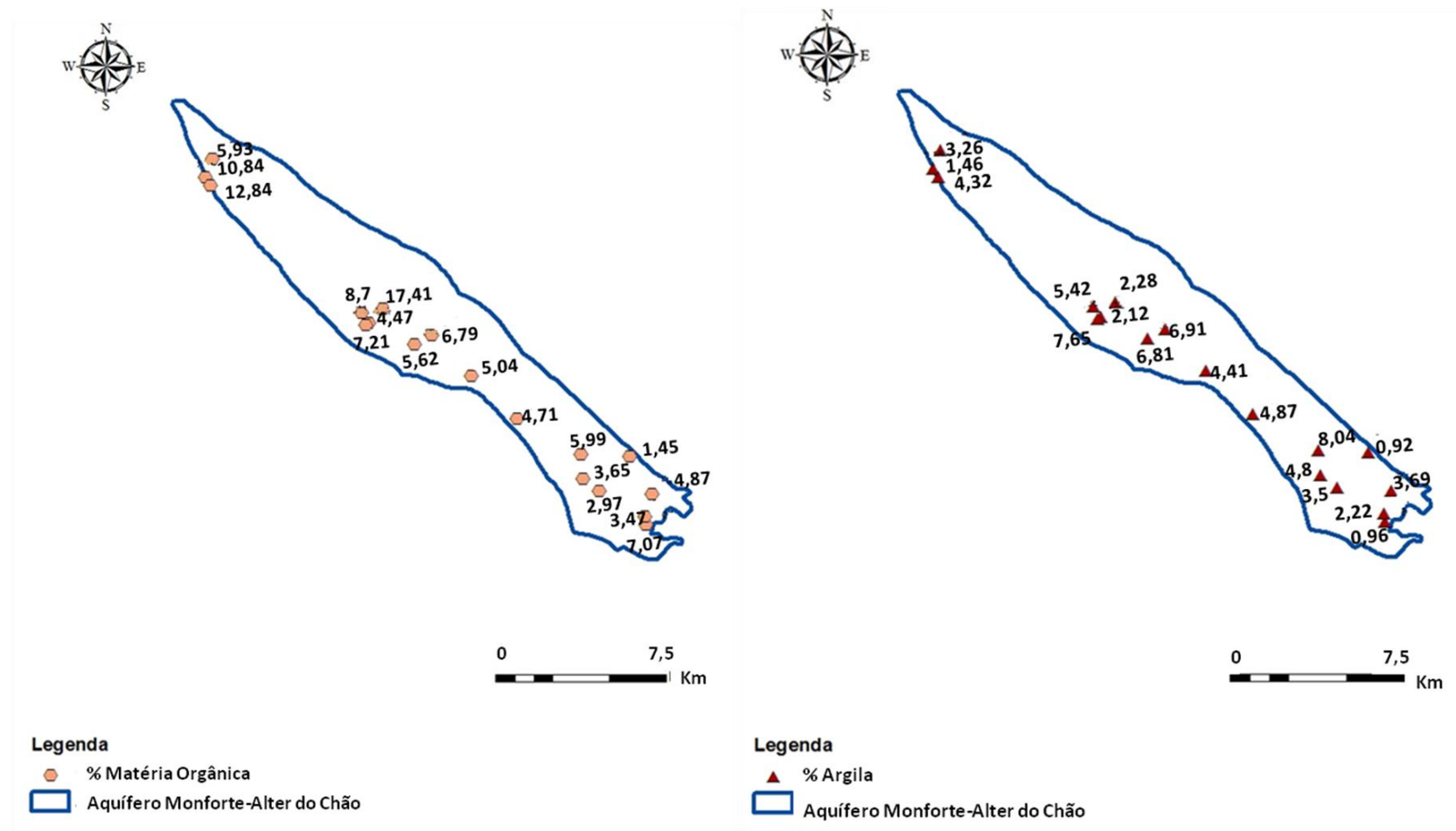


Figura 24: Distribuição espacial da % M.O. e % Argila nos solos amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015. (da esquerda para a direita).

## 6. Discussão

### 6.1 Contaminação dos Recursos Hídricos

Os parâmetros físico-químicos analisados à massa de água Monforte-Alter do Chão relativamente às 3 campanhas revelaram: que a região onde o valor de pH é mais alto, fica situada entre Vaiamonte e Cabeço de Vide (a meio do sistema aquífero Monforte-Alter) e a região onde o valor de pH é mais baixo difere de local consoante os anos, sendo em 2010 e 2011 em Monforte (parte mais a sul do sistema aquífero Monforte-Alter) e em 2015 em Alter do Chão (parte mais a norte do sistema aquífero Monforte-Alter). A região onde o valor da condutividade elétrica é mais elevado localiza-se entre Alter Pedroso e Cabeço de Vide (na parte norte e centro do aquífero) e a região onde o valor da condutividade elétrica é mais baixo é em Monforte (parte sul do aquífero). O local onde o valor da alcalinidade é mais alto fica situada em Cabeço de Vide (parte central do aquífero) e o local onde este valor é mais baixo é em Monforte (parte sul do aquífero). O local onde o valor do CO<sub>2</sub> é mais elevado é em Alter do Chão (parte norte do aquífero) e o local onde o valor do CO<sub>2</sub> é mais baixo é em Cabeço de Vide (parte central do aquífero).

Em relação à análise química efetuadas na 1ª e 2ª campanha às águas mostra que o Magnésio é o NT 47 com o valor de 72mg/L, o Cloreto o NT M com 130 mg/L, o Cálcio com o valor mais alto de 117mg/L (NT 44), o Sódio com o valor de 46,4mg/L (NT 106), o Potássio tem como amostra mais elevada NT 20B com o valor de 7,32mg/L, o valor de Sulfato mais elevada é de 68 mg/L na 1ª campanha e 83 mg/L na 2ªcamapanha (NT M) e o valor de nitrato de 96 mg/L corresponde á amostra NT M na 1ª campanha e na 2ª campanha o valor é de 46 mg/L nas amostras NT 106, NT 44 e NT 20B.

A análise química da 3ªcampanha efetuada às águas mostra que a água com valor em Magnésio é o NT 05 com o valor de 87,2 mg/L, o Cloreto o NT 20B com 73,3 mg/L, o Cálcio com o valor mais alto de 120mg/L (NT 20B), o Sódio com o valor de 28,8mg/L (NT 04), o Potássio tem como amostra mais elevada NT 20B com o valor de 12,9mg/L, o valor de Sulfato mais elevada é de 65,4 mg/L (NT 20B) e o valor de nitrato de 10,9 mg/L corresponde á amostra NT 04.

Das amostras de água recolhidas em Julho de 2015 os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram entre -3,3 e 13,4 ‰ e os de  $\delta^2\text{H}$  entre -26,2 e 38,7 ‰.

Ainda sobre os resultados obtidos anteriormente, encontram-se nas secções seguintes os valores de isótopos  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  nos nitratos mais ou menos favoráveis em determinadas zonas.

Realizaram-se projeções ortogonais de alguns elementos e parâmetros analisados com o objetivo de se realçar alguma variação ou correlação significativa.

Fez-se comparações de várias concentrações (sulfato, sódio, condutividade, etc) relativamente às 3 campanhas de amostragem.

Determinou-se a percentagem nos solos relativos a vários elementos.

Determinou-se a origem da contaminação, se é fertilizantes, adubos orgânicos, fossas sépticas ou chuvas.

Fez-se mapas com a distribuição do aquífero de maiores concentrações de nitrato e qual a sua origem.

De referir que, fizeram análises ao isótopo  $^{11}\text{B}$  na 2ª campanha de modo a se verificar qual a origem da contaminação.

### 6.2 Isótopos de $^{15}\text{N}$ e $^{18}\text{O}$ nos nitratos

As análises isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nos nitratos dissolvidos nas águas no sistema aquífero Monforte-Alter do Chão apresentaram (Tabelas constantes do Anexo VI) as seguintes variações:

entre 16,73 e 3,86 ‰ para  $\delta^{15}\text{N}$  e variações entre 9,2 e 15,37 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , em Setembro de 2010 (época seca); variações de valores entre 9,37 e 3,51 ‰ para  $\delta^{15}\text{N}$  e entre 5,65 e 10,21 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , em Março e Maio de 2011 (época húmida) e em Julho de 2015 os valores variaram de 19,38 ‰ a 3,44 ‰ para  $\delta^{15}\text{N}$  e no  $\delta^{18}\text{O}$  de 12,41 ‰ a 4,19 ‰ para as águas. Em relação aos lixiviados, os valores foram de 15,15 ‰ a -8,56 ‰ para  $\delta^{15}\text{N}$  e de 11,41 ‰ a -1,89 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ .

Entre a época seca e a época húmida observa-se uma considerável amplitude de valores, indicando fontes de contaminação distintas e uma pequena variação nas concentrações de ambos os isótopos.

As amostras demonstram empobrecimento em relação ao isótopo  $^{15}\text{N}$ , à exceção das águas das seguintes estações: NT 04, NT 20, NT 33 e NT 51, de Setembro de 2010 e Março/Maio de 2011. Na 3ª campanha (Julho de 2015) os valores das águas amostradas demonstram um enriquecimento dos isótopos  $^{15}\text{N}$  à exceção da amostra NT 20.

Nas figuras 21 e 23 estão representados os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) e  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) determinados nos nitratos das águas amostradas em Setembro de 2010, em Março/Maio de 2011 e em Julho de 2015 do Sistema aquífero Monforte – Alter do Chão.

### 6.3 Isótopos de $^{11}\text{B}$

Das análises isotópicas de  $\delta^{11}\text{B}$ , obtiveram-se valores a variar desde 28,5 ‰ a 44,0 ‰ (Anexo VII), com um valor médio de 36,9 ‰. Na figura 43 encontra-se representada a distribuição espacial da mesma (Carvalho *et al.*, 2011, Fernandes *et al.*, 2017).

### 6.4 Hidrogeoquímica

A Massa de Água apresenta composição química com fácies do tipo bicarbonatada calco-magnesianiana e bicarbonatada cálcica.

Os resultados das análises químicas efetuadas em 2010, 2011 (Carvalho *et al.*, 2011) e 2015 encontram-se no Anexo VIII.

A composição química das águas subterrâneas amostradas em 2015 não difere das águas amostradas em 2010 e 2011. Tem pH básico com média de 7,14 correspondente às 3 campanhas.

Os valores das 3 campanhas em relação a elementos químicos, variam de 8,38 e 46,4 para Na; de 13,7 a 130 para Cl; de 9,7 a 120 para Ca; de 0,04 a 96 para  $\text{NO}_3$ ; de 10 a 68 para  $\text{SO}_4$ ; de 0,44 a 12,9 para K; e de 9,96 a 242 para Mg.

A condutividade elétrica de uma água permite avaliar o seu grau de mineralização. Os valores de 2015 variaram de 356 a 1366 não diferindo dos valores amostrados em 2010 e 2011, sendo considerado que o grau de mineralização é baixo.

A interpretação da hidrogeoquímica das águas subterrâneas e a sua relação com os nitratos presentes, procedeu-se à análise e ao estudo de relações entre espécies dissolvidas nas águas subterrâneas em maior concentração, por forma a se observar se ocorreria alguma variação relativamente a elementos químicos e as diferentes fontes de N. Para tal, as relações entre as diferentes espécies foram projetadas em gráficos ortogonais (Figura 25 a Figura 39). As figuras representam comparações relativas às três campanhas de várias concentrações em vários locais de amostragem.

.

Na figura 25, está representada a relação entre as concentrações de Cálcio e Magnésio.

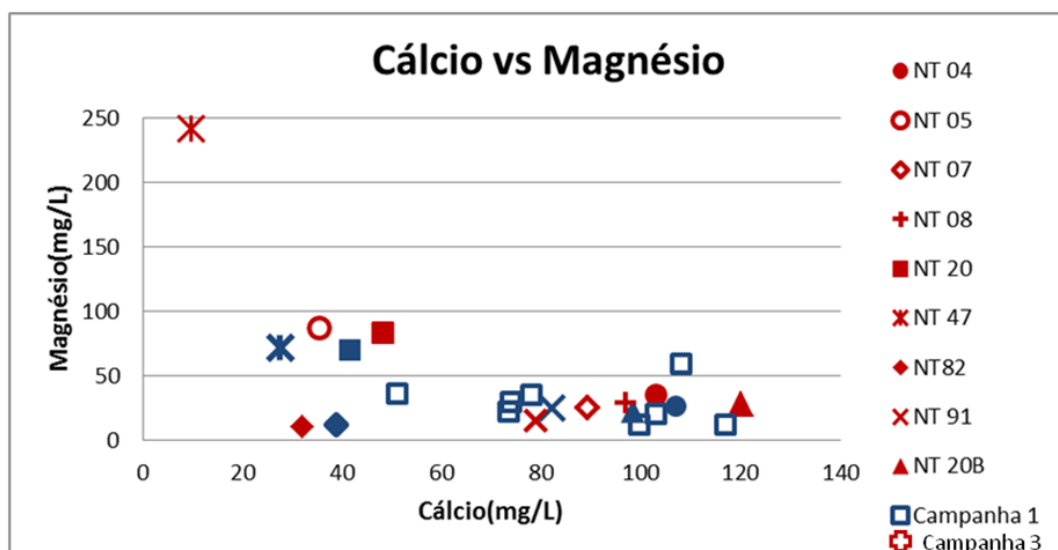


Figura 25: Representação da concentração magnésio vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A relação entre o Cálcio vs Magnésio apresenta dois grupos distintos, um grupo em que o Cálcio tem valores elevados e Magnésio baixo e outro grupo em que o Cálcio tem valores baixos e Magnésio variável, com exceção da amostra NT 47 que se afasta deste dois grupos, por ter valores elevados de Magnésio. Isto significa que as amostras com Magnésio superior a 50 mg/L poderão estar associadas a Rochas Magmáticas uma vez que a amostra NT 47 está localizada numa região contendo Basitos.

Na figura 26, está representada a relação entre as concentrações de Cloreto e Condutividade.

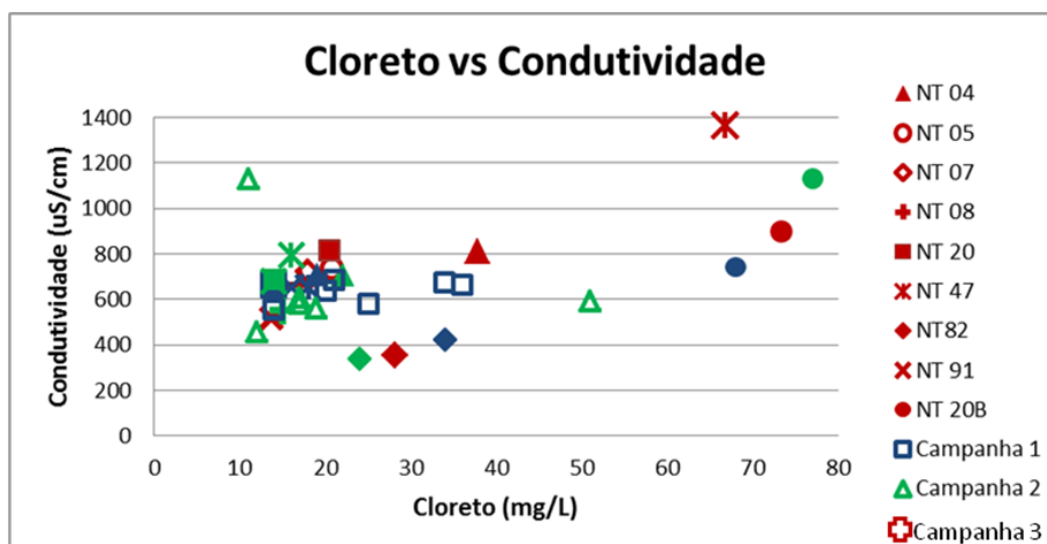


Figura 26: Representação da concentração cloreto vs condutividade dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas.

A projeção das amostras num diagrama Cloreto vs Condutividade apresenta dois grupos e alguma independência, indicando que o cloreto não é o principal ião responsável pela mineralização das águas, talvez à exceção da NT47 e NT 20B. A amostra NT 20B apresenta

valores de cloreto elevados nas três campanhas. Esta variação do cloreto pode estar relacionada com época do ano em que foram recolhidas as amostras (época seca e húmida).

Na figura 27, está representada a relação entre as concentrações de Nitrato e Sulfato.

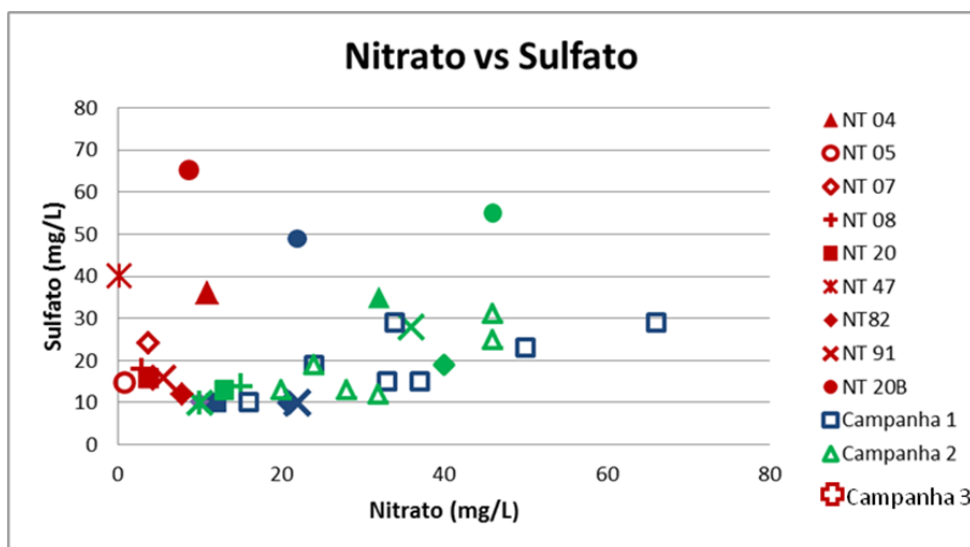


Figura 27: Representação da concentração nitrato vs sulfato dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas.

A contaminação de águas por nitratos está muitas vezes acompanhada do aumento de sulfatos. Nas amostras da Massa de Água Monforte – Alter do Chão não se observa correlação significativa entre estes dois iões. Tanto na Campanha 1 como na Campanha 2 os valores de nitrato foram acompanhados por sulfatos, com valores de nitratos mais elevados que correspondem a águas contaminadas de origem antrópica. Na campanha 3 os valores de sulfato são mais elevados, podendo estar relacionado com a atividade agrícola praticada nesses terrenos, por outro lado a concentração em nitratos tem os valores mais baixos, relativamente às três campanhas. A amostra com valores de sulfato mais elevados é a amostra NT 20B. Esta excessiva contaminação pode ser resultado do uso intensivo de fertilizantes e adubos usados nos terrenos. A não existência de nitratos na 3ª campanha provavelmente pode estar associada ao facto da redução da atividade pecuária.

Na figura 28, está representada a relação entre as concentrações de Sódio e Cloreto.

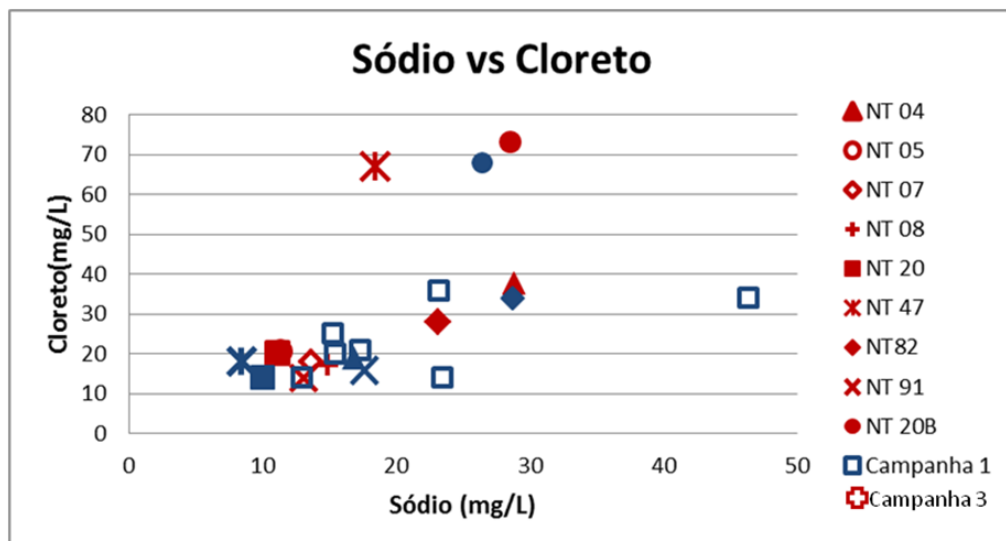


Figura 28: Representação da concentração sódio vs cloreto dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A projeção das amostras num diagrama Sódio vs Cloreto mostra algum enriquecimento em ambos os iões para algumas amostras, provavelmente em consequência de evaporação ou maior percurso subterrâneo. As amostras com valores mais elevados são o NT 47 e o NT 20B com valores elevados em cloretos, devido a contaminações.

Na figura 29, está representada a relação entre as concentrações de Sódio e Cálcio.

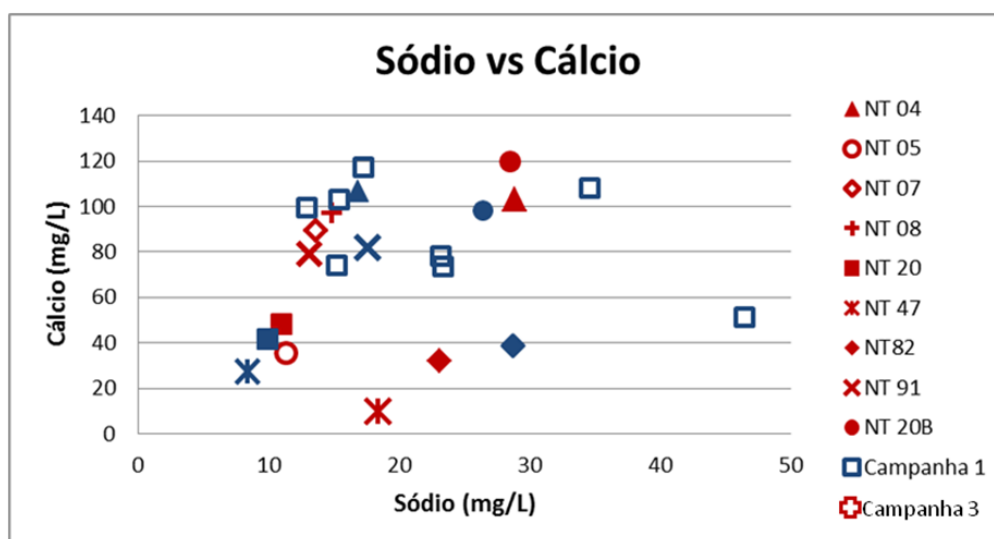


Figura 29: Representação da concentração sódio vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A projeção das concentrações do ião Sódio vs ião Cálcio nas águas amostradas revela uma correlação positiva entre ambos. As amostras NT47, NT 82 possuem uma razão Ca/Na mais baixa do que as restantes, provavelmente como resultado da dissolução de diferentes litologias.

Na figura 30, está representada a relação entre as concentrações de Condutividade e Nitrato.

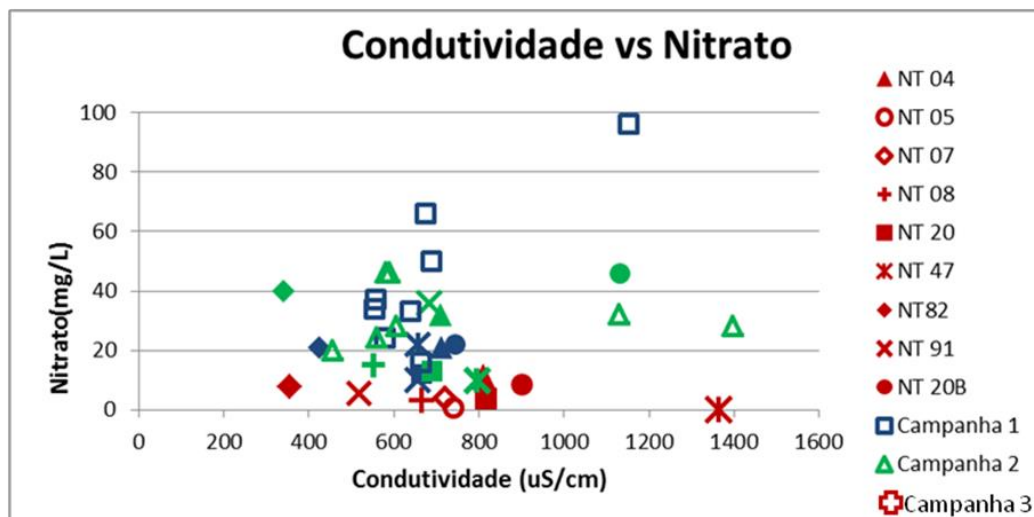


Figura 30: Representação da concentração condutividade vs nitrato dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas.

A projeção das amostras num diagrama Condutividade vs Nitrato verifica-se que existe correlação na campanha 1, com os valores mais elevados em nitratos. Não está dependente da contaminação.

Na figura 31, está representada a relação entre as concentrações de pH e Condutividade.

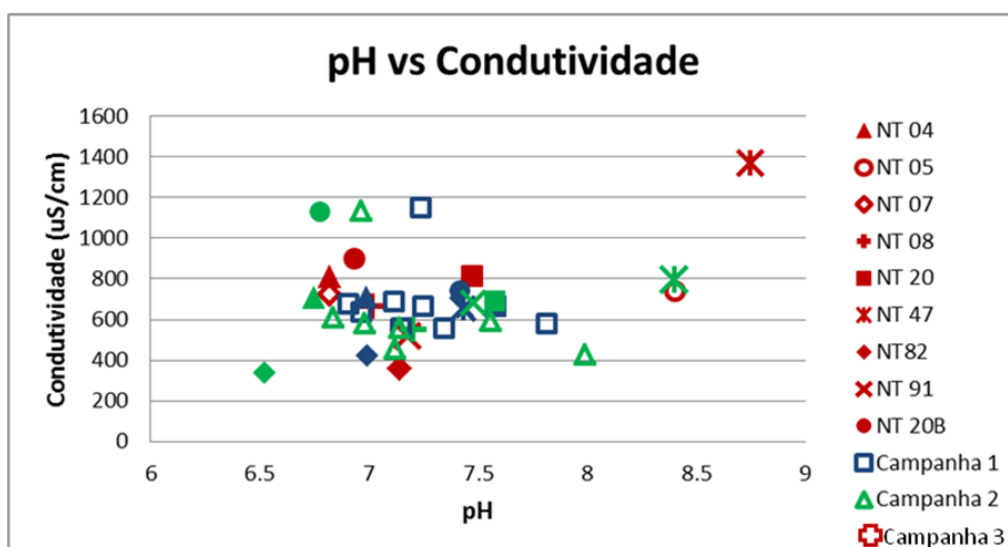


Figura 31: Representação da concentração pH vs condutividade dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas.

A relação entre o pH vs Condutividade não apresenta correlação, sendo a amostra com valores mais elevados de pH e de Condutividade a amostra NT 47.

Na figura 32, está representada a relação entre as concentrações de Nitrato e pH.

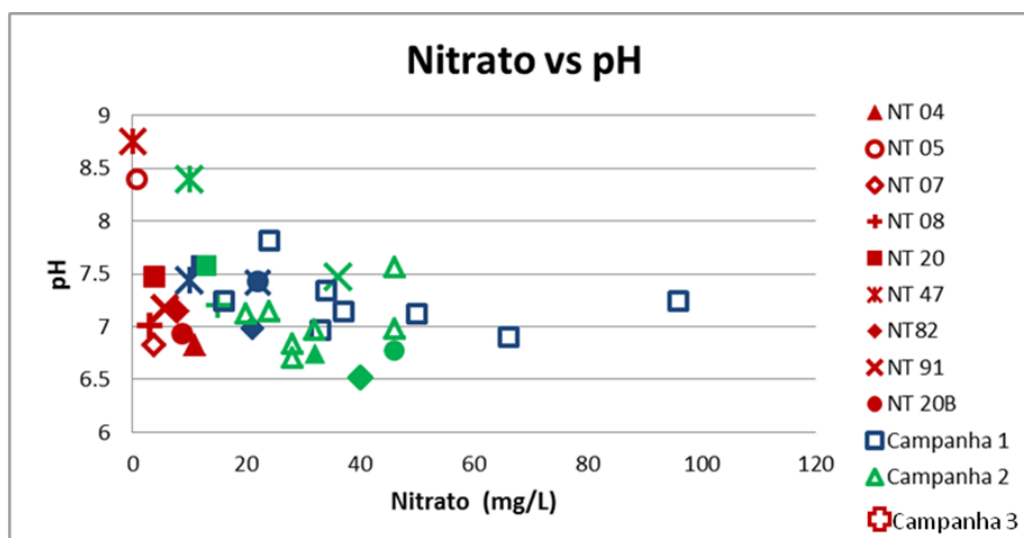


Figura 32: Representação da concentração nitrato vs pH dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas.

A projeção das amostras num diagrama de Nitrato vs pH, indica uma ligeira correlação inversa, em que quanto mais elevado é o valor de Nitrato, menor é o valor de pH.

Na figura 33, está representada a relação entre as concentrações de Condutividade e Alcalinidade.

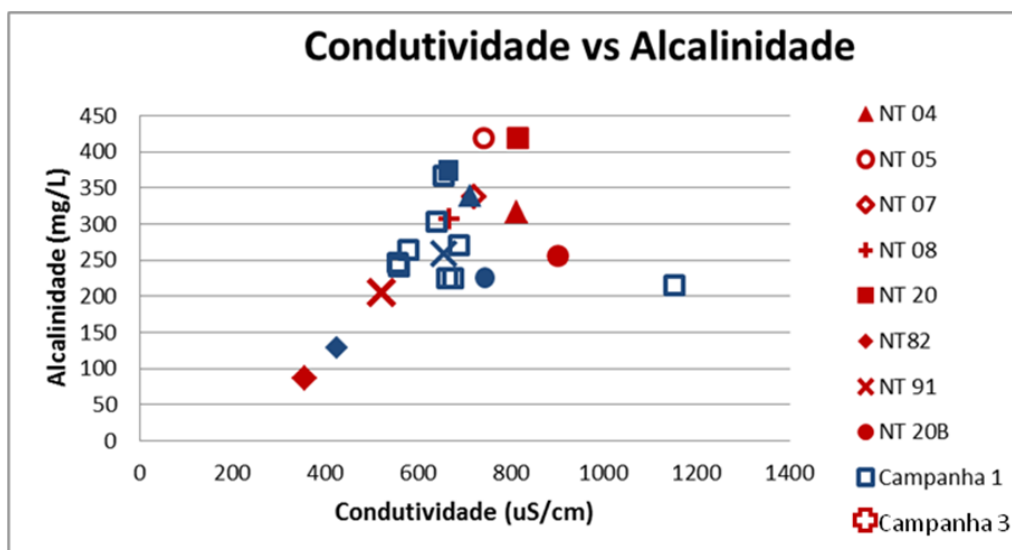


Figura 33: Representação da concentração condutividade vs alcalinidade dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A relação entre a Condutividade vs Alcalinidade indica uma boa correlação em que se verifica que algumas amostras têm valores elevados de Alcalinidade, que pode estar relacionado com a dissolução de rochas do aquífero.

Na figura 34, está representada a relação entre as concentrações de Sulfato e Condutividade.



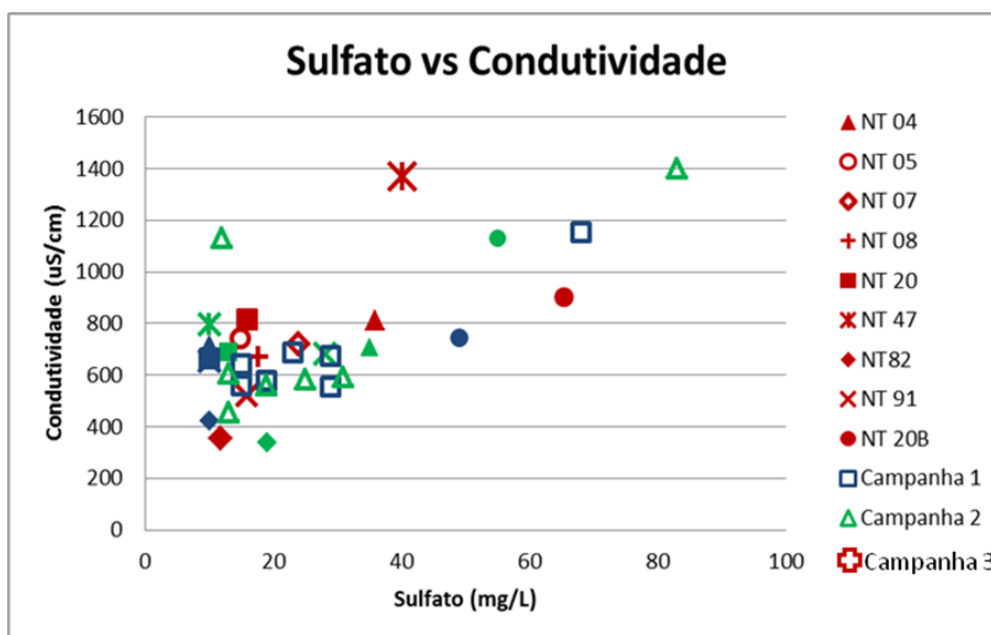


Figura 34: Representação da concentração sulfato vs condutividade dissolvidos nas águas amostradas nas 3 campanhas.

A projeção das amostras num diagrama de Sulfato vs Condutividade, que indica uma correlação entre estas variáveis. O valor mais elevado em sulfato é da amostra NT 04 da 2ª campanha.

Os valores elevados de Sulfato podem estar relacionados com a lavagem dos solos e pela evaporação das águas.

Na figura 35, está representada a relação entre as concentrações de Nitrato e Alcalinidade.

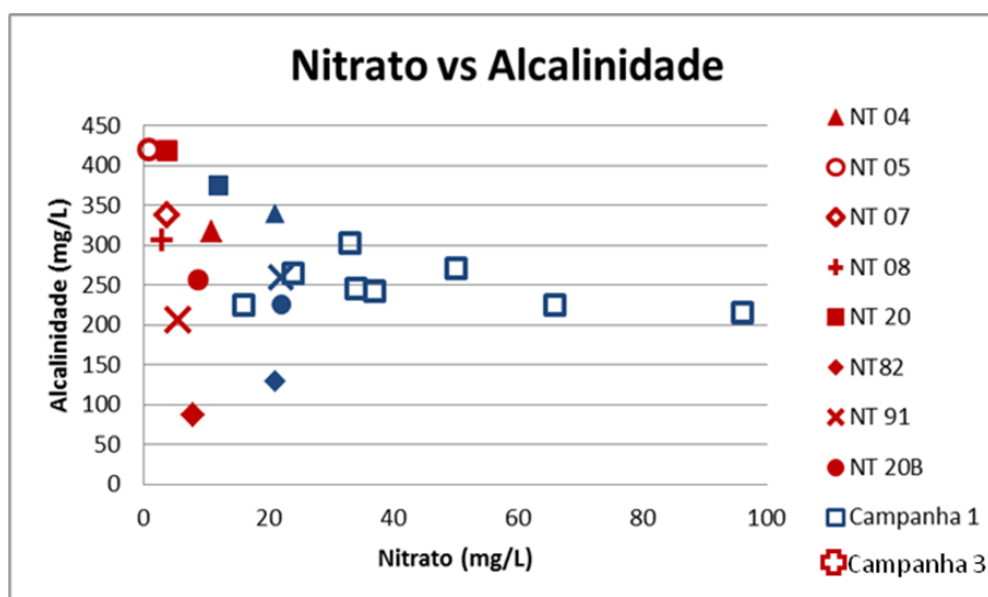


Figura 35: Representação da concentração nitrato vs alcalinidade dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A relação entre o Nitrato vs Alcalinidade indica uma correlação inversa ligeira, em que quanto mais elevado for o valor em nitrato, menor é o valor da alcalinidade, que pode indicar uma relação água/rocha.

Na figura 36, está representada a relação entre as concentrações do Nitrato e do Estrôncio.

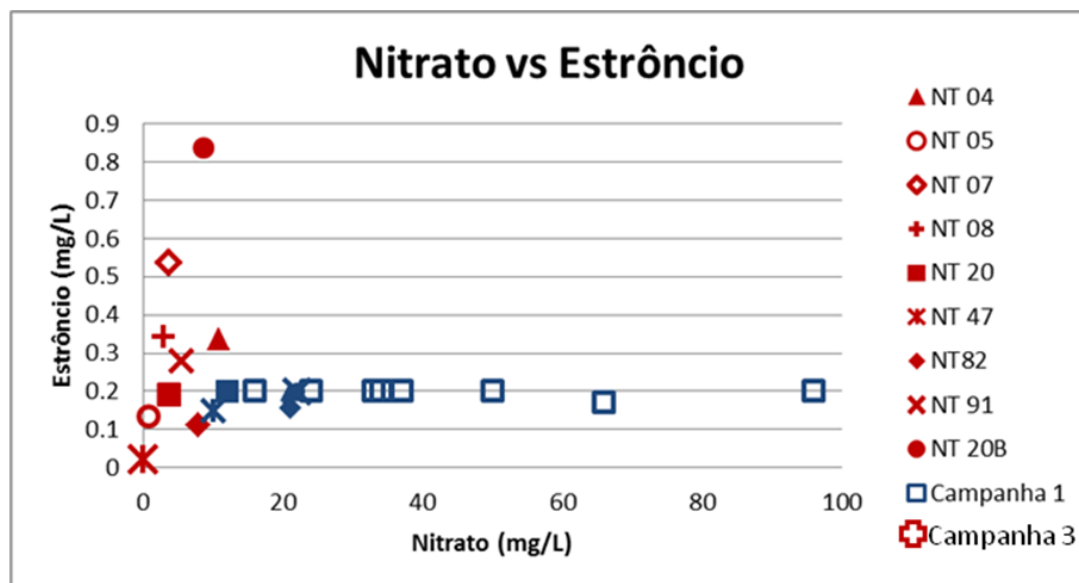


Figura 36: Representação da concentração nitrato vs estrôncio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A projeção das amostras num diagrama de Nitrato vs Estrôncio não apresenta correlação, o nitrato está completamente independente do estrôncio, pois quanto mais é o valor de Nitrato, o valor de Estrôncio mantém-se constante.

Na figura 37, está representada a relação entre as concentrações do Sulfato e Sódio.

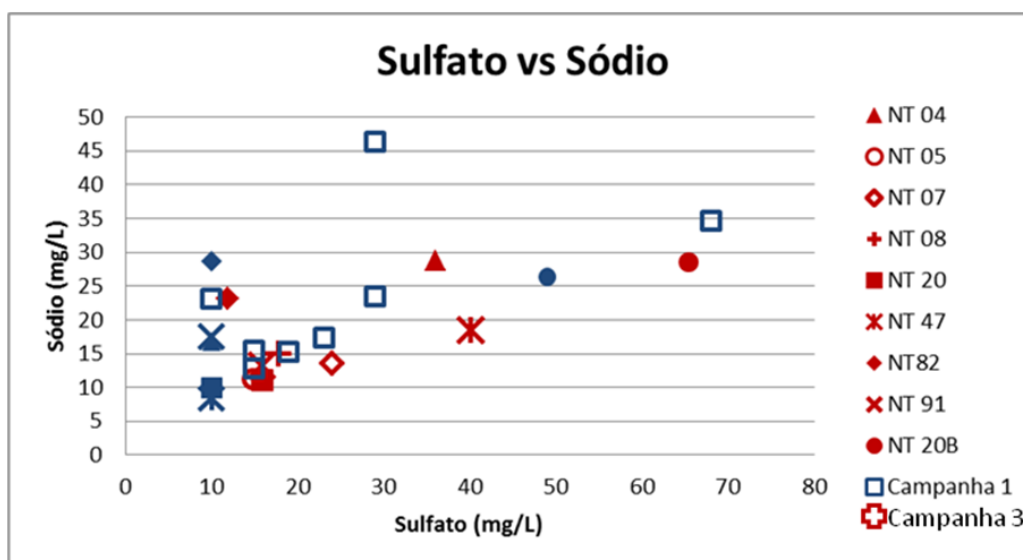


Figura 37: Representação da concentração sulfato vs sódio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A relação entre o Sulfato vs Sódio indica uma correlação em que o Sulfato depende do Sódio. Os valores mais elevados são os da campanha 1, na campanha 3, tem que se salientar a amostra NT 20B por ter valores de Sulfato e Sódio elevados. Os valores elevados de Sulfato devem estar relacionados com contaminações antrópicas.

Na figura 38, está representada a relação entre as concentrações do Sulfato e Cálcio.

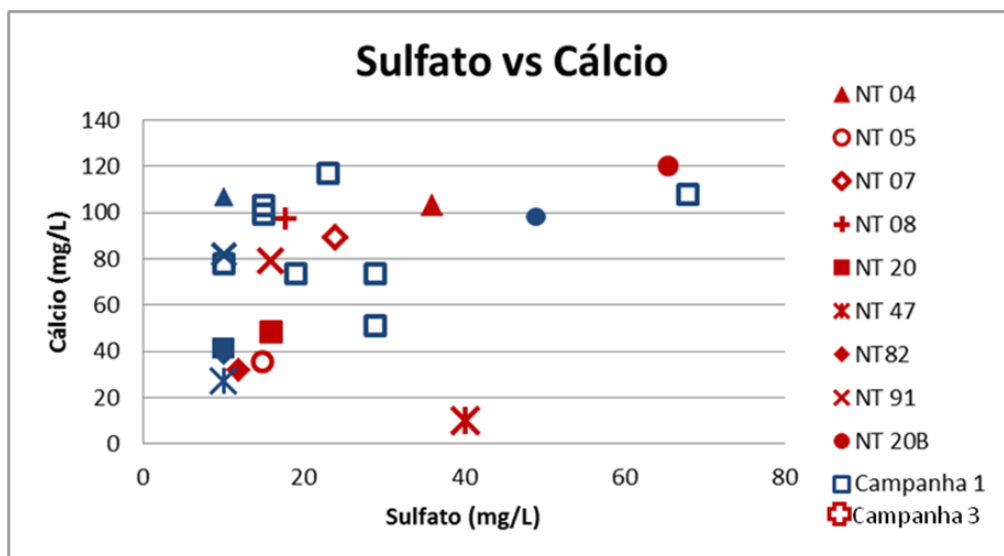


Figura 38: Representação da concentração sulfato vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A projeção das amostras no diagrama de Sulfato vs Cálcio revela alguma correlação, podendo ser indicativas de que algumas amostras poderão ter sofrido evaporação com enriquecimento de Cálcio, o que pode estar relacionado com a litologia.

Na figura 39, está representada a relação entre as concentrações do Nitrato e do Cálcio.

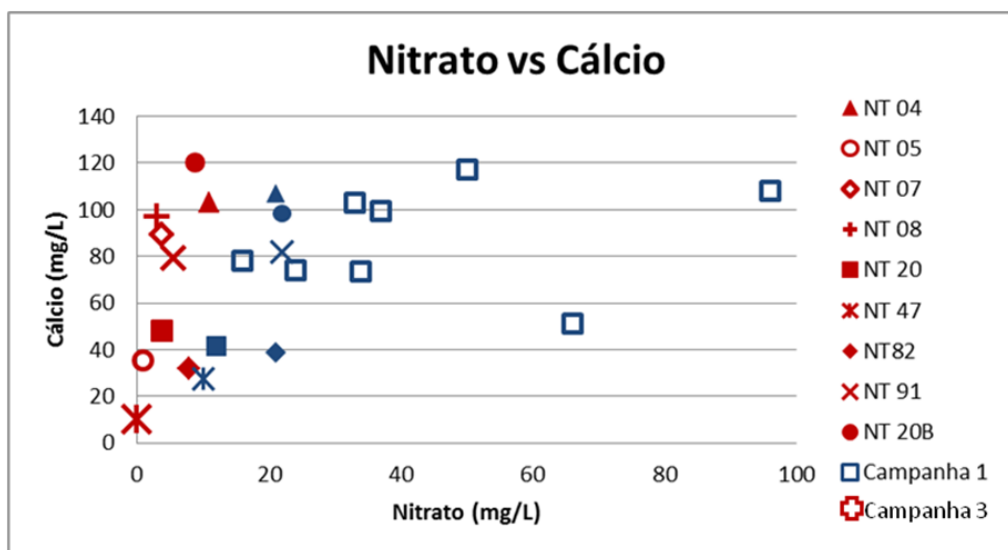


Figura 39: Representação da concentração nitrato vs cálcio dissolvidos nas águas amostradas em 2010 e 2015.

A relação entre o Nitrato vs Cálcio é independente, pois o valor do Cálcio varia, sem estar relacionado com o valor do Nitrato. Na campanha 3 o valor mais elevado em Cálcio é da amostra NT 20B e o valor mais baixo NT 47.

## 6.5 Solos

As amostras dos solos do aquífero Monforte-Alter do Chão correspondem a sedimentos finos, incluindo areias pouco vasosas, areias vasosas, vasa arenosa e vasa pouco arenosa.

As amostras com teor de matéria orgânica mais elevada do Aquífero Monforte-Alter do Chão coincidem com os sedimentos vasosos. As amostras mais arenosas, apresentam teores de matéria orgânica extremamente baixos.

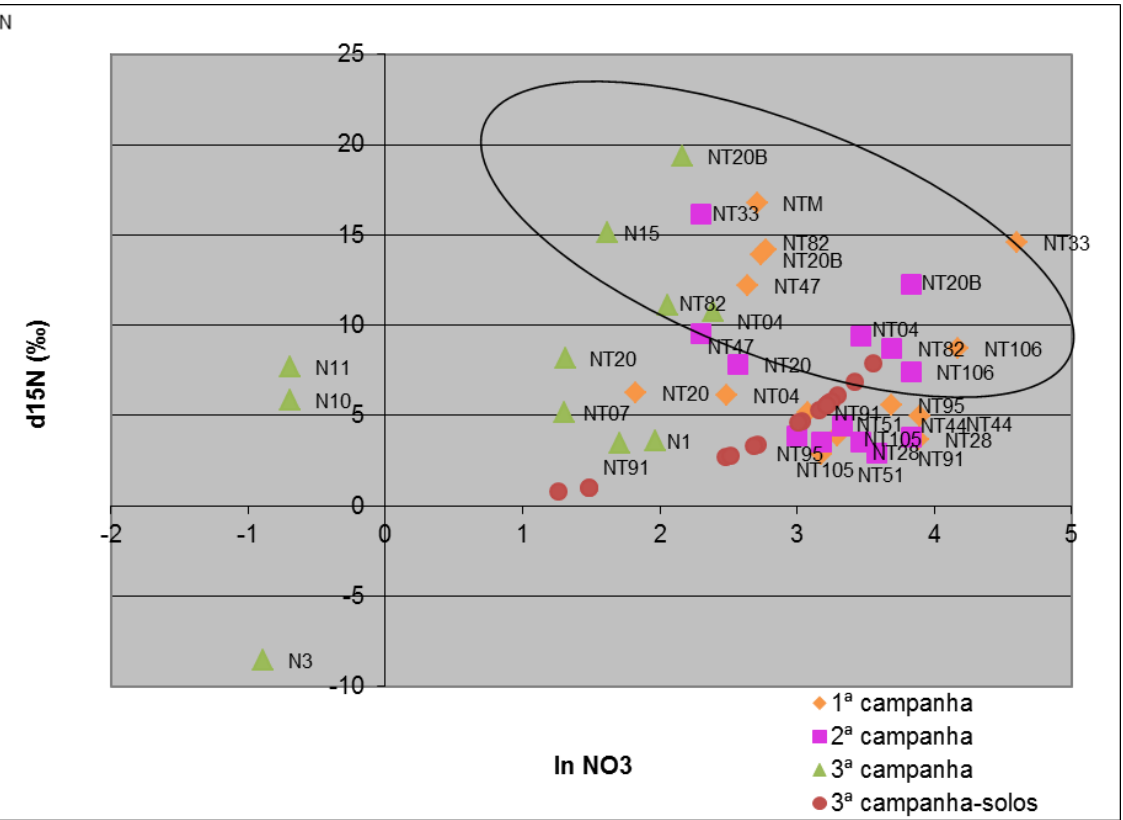
Em relação aos solos a amostra mais arenosa é o N4, que tem 91,48% de grosseiros com uma percentagem muito pequena de argila de 0,92% e o valor de nitrato de 4,42‰. A amostra mais argilosa é o N7 com 8,04% de argila e o valor de nitrato de 12,4‰.

O N9 é a amostra com o valor mais elevado em nitratos com 34,9‰, no entanto, a percentagem de argila é pequena com 1,46 %.

A percentagem de  $^{13}\text{C}$  teve valores a variar desde -23.6 a -28.6, manifestando ter origem orgânica (C3), sendo a amostra com mais percentagem de  $^{13}\text{C}$  a N2, localizando-se perto de Monforte, revelando que o N pode ter origem nos solos.

As amostras mais arenosas têm um carácter mais permeável, o que faz com que estas sejam facilmente laváveis. Assim as areias não retêm os contaminantes tão facilmente como as argilas, que têm elevada capacidade de adsorção.

No entanto, não se verificou isso nestes resultados, significando que neste estudo não se pode relacionar a quantidade nitratos presentes na amostra com o fato desta ser mais ou menos argilosa.

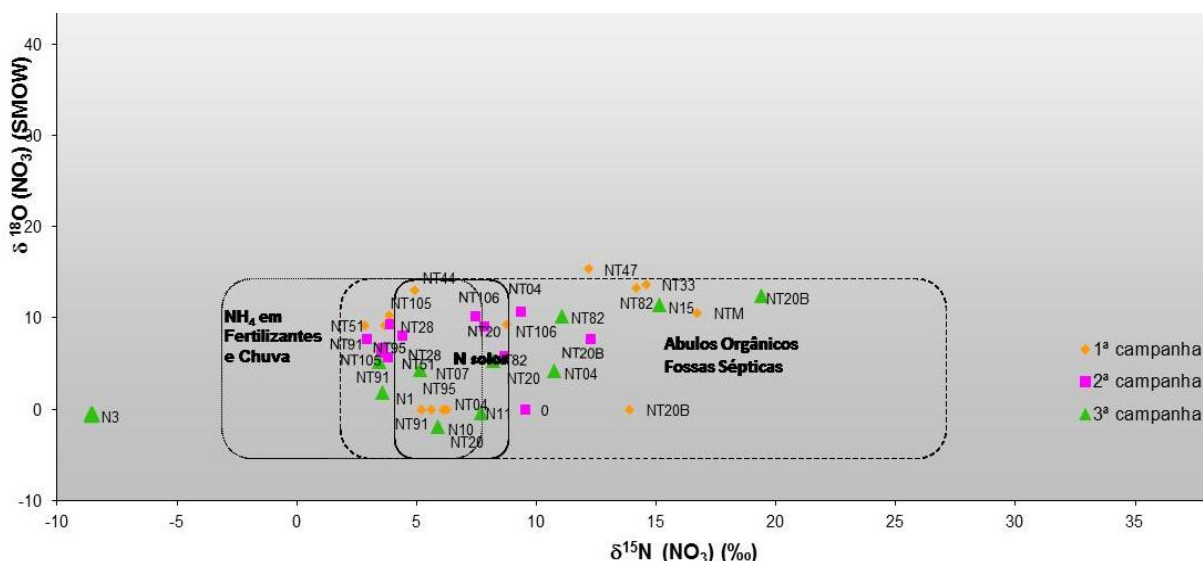


## Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte-Alter do Chão: Contribuição dos Solos

Analisando a figura 41, é possível observar que, o enriquecimento em  $^{15}\text{N}$  é representativo de uma maior contribuição de N com origem em adubos orgânicos e/ou fossas sépticas, sendo originários da atividade pecuária e/ou efluentes domésticos; por outro lado, o empobrecimento significa menor contribuição desta fonte ou maior contaminação de N dos solos ou vindos de fertilizantes.

A figura seguinte é representativa dos valores da 1ª, 2ª e 3ª campanha das águas e solos num gráfico de  $\delta^{15}\text{N}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 41).

Figura 41: Gráfico  $\delta^{15}\text{N}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$



Observando a figura 41, verifica-se, que no campo definido por Kendall e Caldwell, 1998 como tendo nitratos com origem em adubos orgânicos ou fossas sépticas (provenientes de efluentes urbanos ou atividade de pecuária), as amostras aí encontradas são: NT 04, NT 20B, NT M, NT 47, NT 82 e NT 33. As localizações das outras amostras são referentes a nitratos com origem em fertilizantes (utilizados na agricultura) ou em N do solo.

A figura 42 representa a distribuição espacial dos nitratos presentes nas águas amostradas, em Setembro de 2010, em Março/Maio de 2011 e em Julho de 2015, em relação aos seus conteúdos em  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ . As águas com nitratos de origem em adubos orgânicos (atividade pecuária) ou fossas sépticas (efluentes domésticos) localizam-se ao redor dos maiores aglomerados urbanos. As restantes águas amostradas no sistema aquífero demonstram que a principal fonte de contaminação por nitratos tem origem em aplicação de fertilizantes no solo pela agricultura da região.

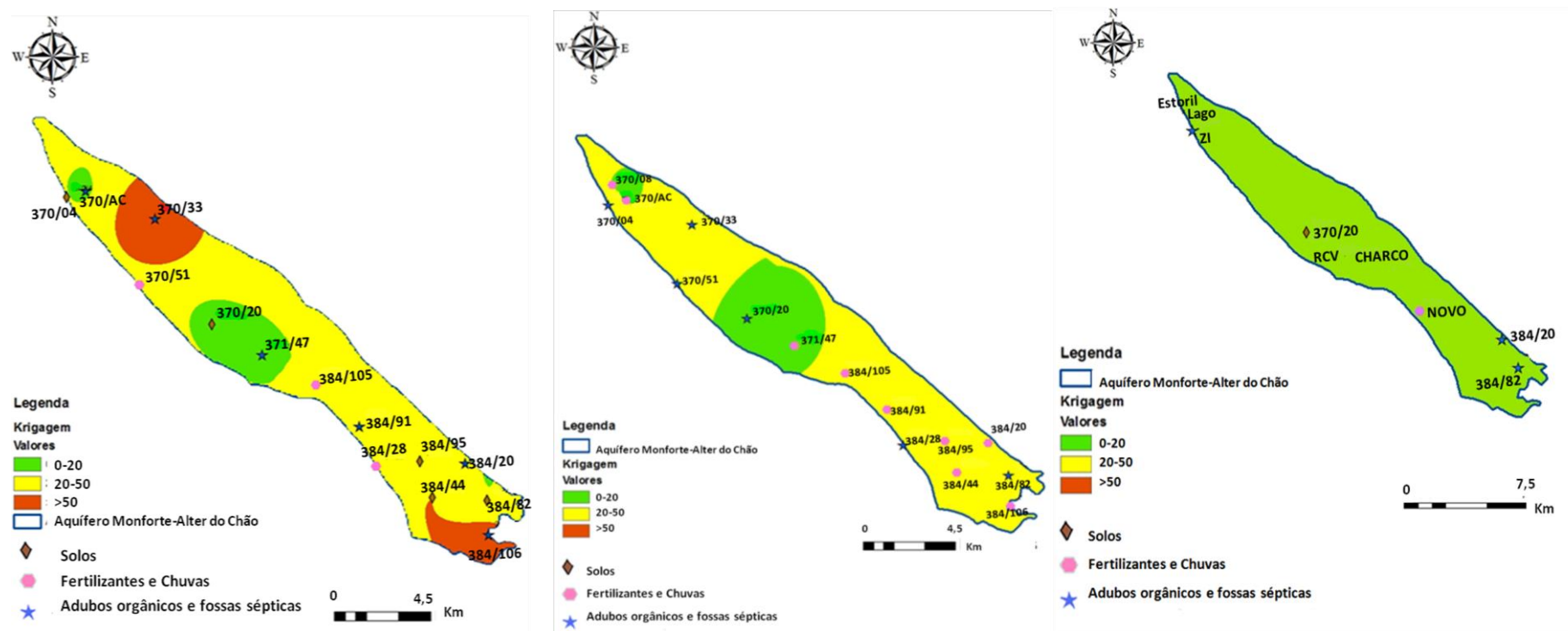


Figura 42: Distinção da origem dos nitratos presentes nas águas das estações amostradas, em Setembro de 2010, Março e Maio de 2011 em função dos seus conteúdos em  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (da esquerda para a direita).

As determinações isotópicas de  $\delta^{11}\text{B}$  nas amostras apontam para a presença de nitratos com origem na contaminação dos efluentes de suiniculturas (Figura 43).

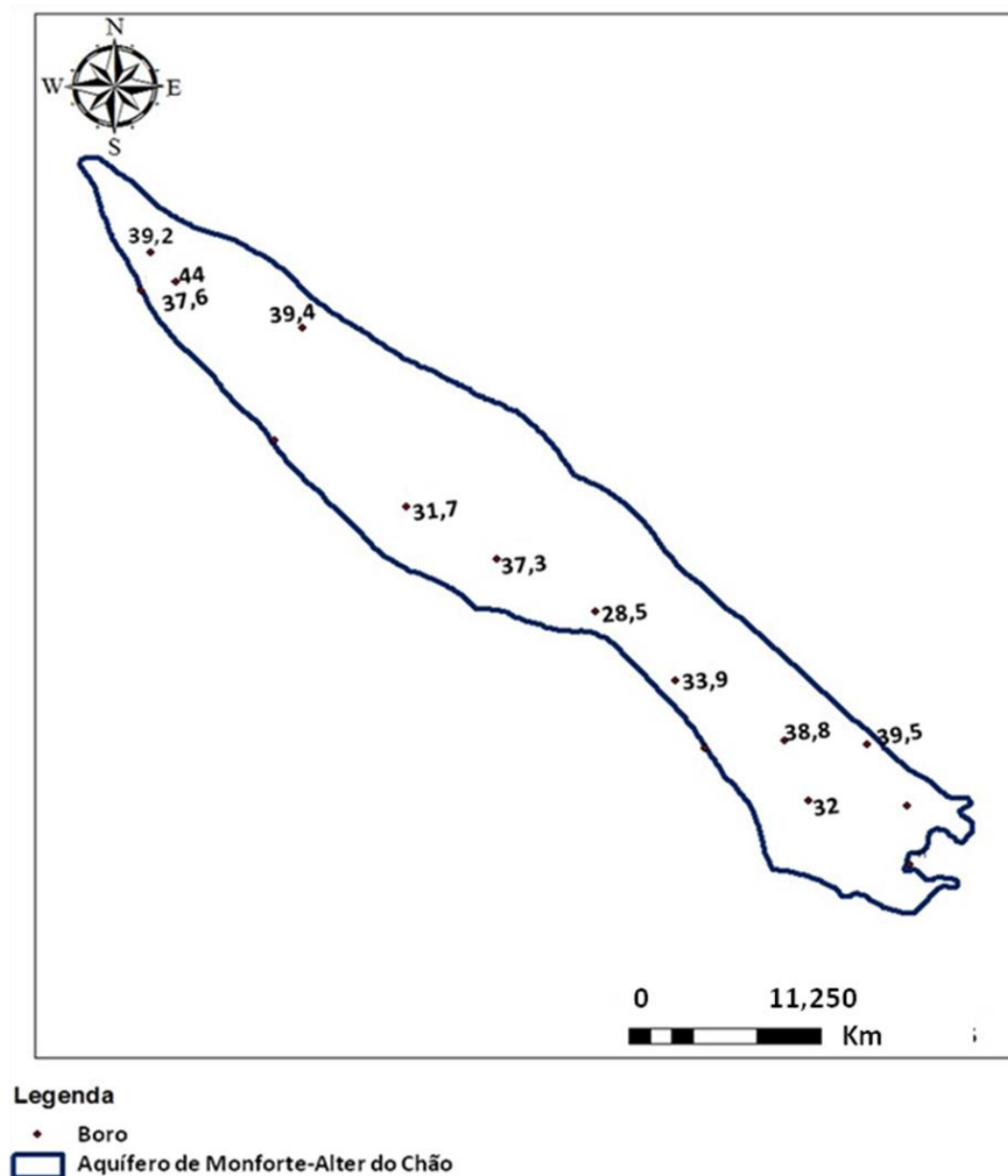


Figura 43: Variação espacial dos valores de razão isotópica  $\delta^{11}\text{B}$ , nas águas subterrâneas do Sistema aquífero Monforte Alter do Chão em Março de 2011.

Verificou-se a existência de uma maior contaminação por nitratos (Figura 42 e 43), na metade norte do sistema aquífero. Os dados estudados em 2010 e 2011, apontavam como principal fonte de contaminação, explorações suinícolas.

De referir que a fonte poluidora que contribui para a contaminação das águas subterrâneas por nitratos, pode ser disfarçada, uma vez que a adsorção por minerais de argila pode levar ao fracionamento dos isótopos de B como resultado de alterações químicas das rochas aquíferas.



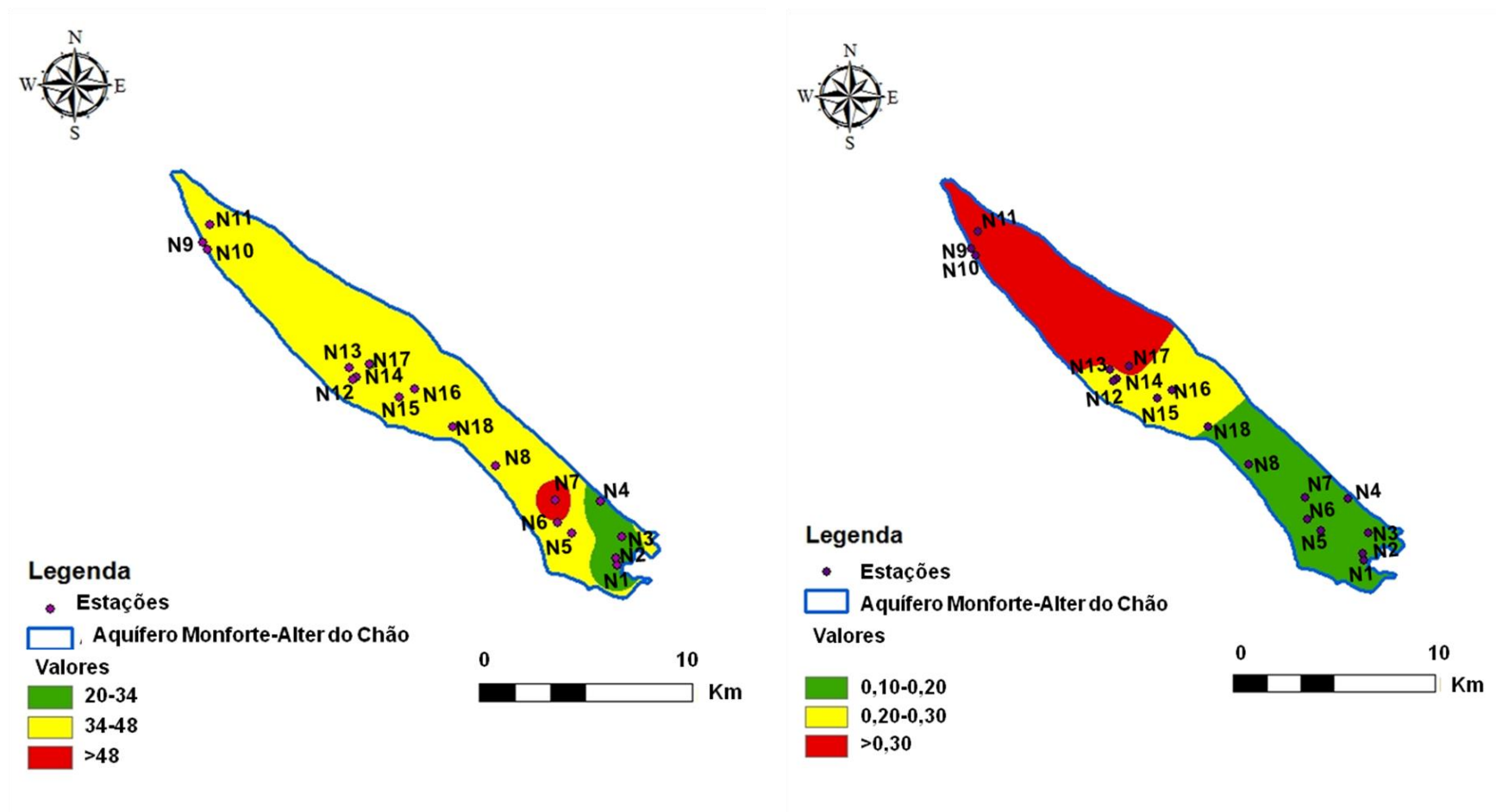


Figura 44: Distribuição espacial da % Finos e a % Azoto (N), nos solos amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015 pelo método de *krigagem* (da esquerda para a direita).

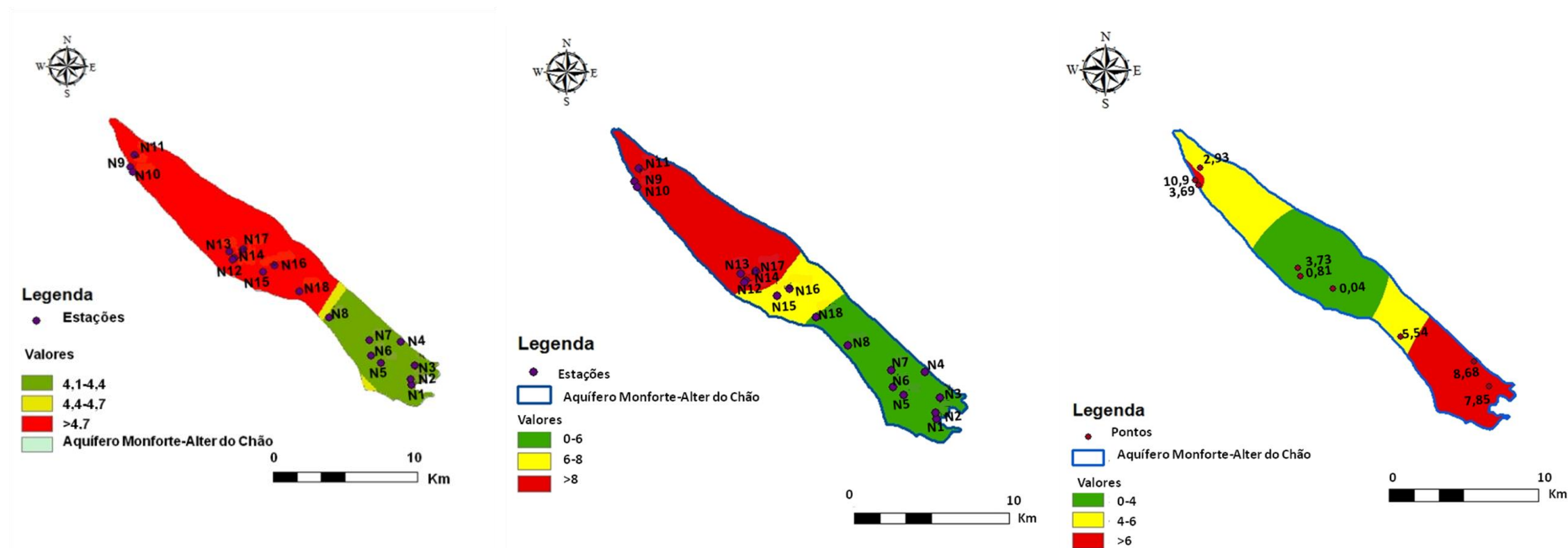


Figura 45: Distribuição espacial da % Argila, % Matéria Orgânica nos solos e a concentração de nitratos nas águas de 2015 (escala pequena) amostrados no Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, em amostras de Julho 2015 pelo método de *krigagem* (da esquerda para a direita).

A maior contaminação das águas subterrâneas por nitratos está relacionada com os efluentes animais e/ou fossas sépticas, e em relação aos lixiviados a amostra que apresenta uma maior percentagem de  $\delta^{15}\text{N}$  dos nitratos é a N15 com o valor de 15,15%, que projetada no gráfico  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 42), encontra-se situada nos adubos orgânicos e fossas sépticas, ainda sobre a mesma amostra a percentagem de Argila é baixa com valor de 6,81%.

Quanto aos solos, a amostra mais argilosa corresponde à amostra N7, mas, no entanto, nesta amostra não foram detetados nitratos.

Perante os resultados obtidos das restantes amostras de águas que lixiviam os solos, estas projetadas no gráfico  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 42), encontram-se localizadas no N de solos.

A figura 45 mostra a distribuição espacial (estimada por krigagem) da concentração de nitratos nas águas amostradas de 2015 e o N presente nos solos. Observa-se que a zona com mais nitratos na água subterrânea está mais próxima de Monforte, sendo esta a zona onde a percentagem de azoto no solo é mais baixa. A região onde a percentagem de azoto é maior corresponde a Alter do Chão que é a zona onde os nitratos são mais baixos. Logo, não se verifica uma relação entre o azoto que é introduzido nos solos e o que se encontra na água.

A figura 44 mostra a distribuição espacial da percentagem de finos pelo método da Krigagem. Observa-se que a maior parte do sistema aquífero está coberto por matéria essencialmente arenosa, com poucos finos. Apenas a amostra de solo localizada na região de Vaiamonte apresenta valores mais elevados do que as restantes.

A figura 45 representa a distribuição da percentagem de M.O nos solos (obtida pelo método da Krigagem). Verifica-se que os solos na zona sudeste do sistema aquífero possuem menor quantidade de matéria orgânica e na zona noroeste maior quantidade, junto da região de Alter do Chão.

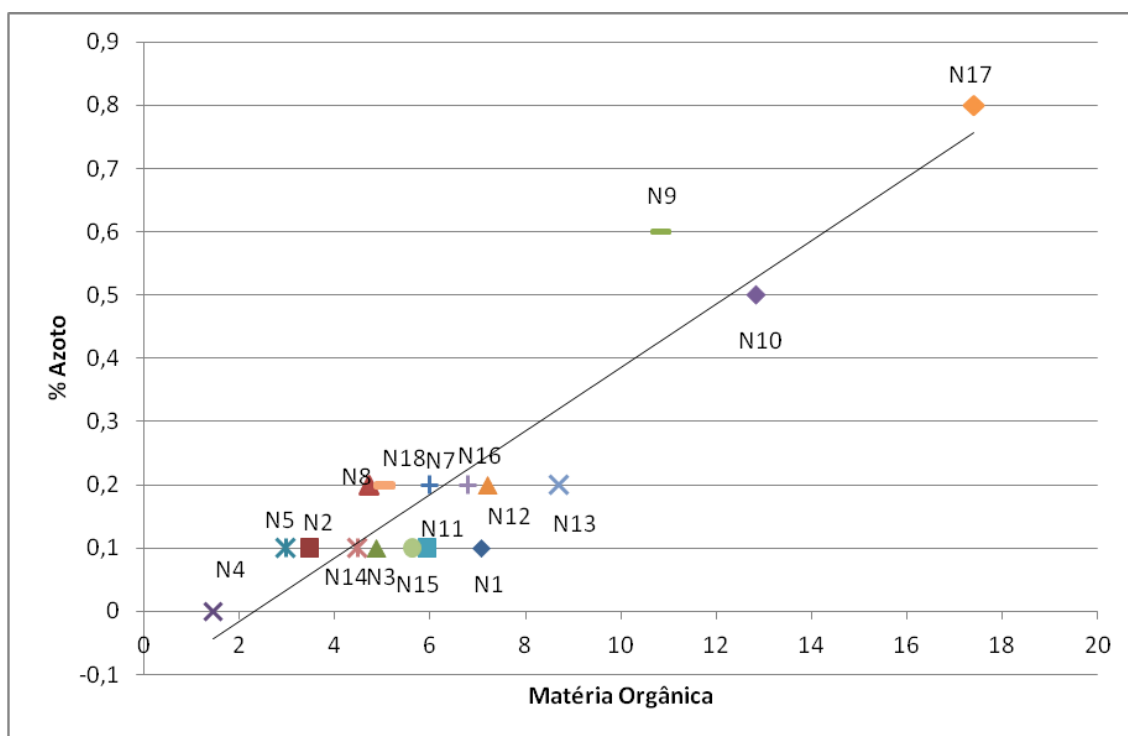


Figura 46: Representação da % azoto vs Matéria Orgânica

## Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte-Alter do Chão: Contribuição dos Solos

Como se pode verificar pelo gráfico anterior (Figura 46), a percentagem de azoto está relacionada com a M.O., pois quanto mais M.O. existente, maior é a percentagem de azoto. Observando os mapas das figuras 44 e 45 em que se fez a krigagem do azoto e da matéria orgânica, verifica-se uma maior percentagem de ambas na parte norte do Sistema Aquífero, na região de Alter do Chão.

Verifica-se também, que o azoto e a M.O. podem estar relacionados com a percentagem de argila, uma vez que pela figura 45, se observa que a zona onde a percentagem de argila é maior, corresponde também à parte norte do sistema aquífero. De referir que a quantidade de argila das amostras analisadas é muito pequena sendo o valor mais alto de 8,04% (correspondendo ao N7).

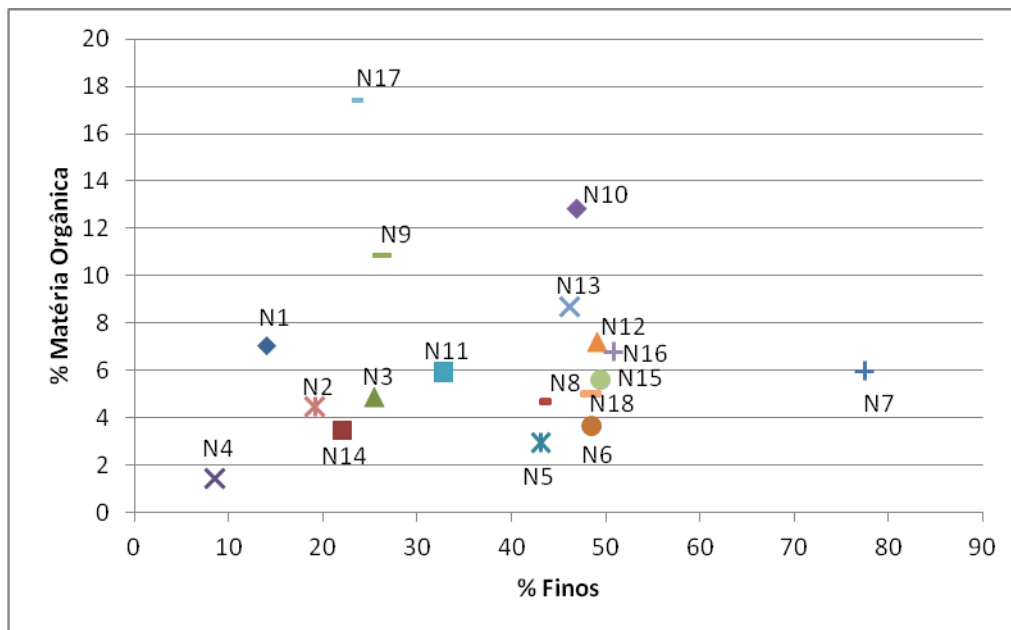


Figura 47: Representação da % Finos vs Matéria Orgânica

Pela observação do gráfico anterior, verifica-se que a percentagem de finos não está relacionada com a quantidade de M.O (Figura 47).

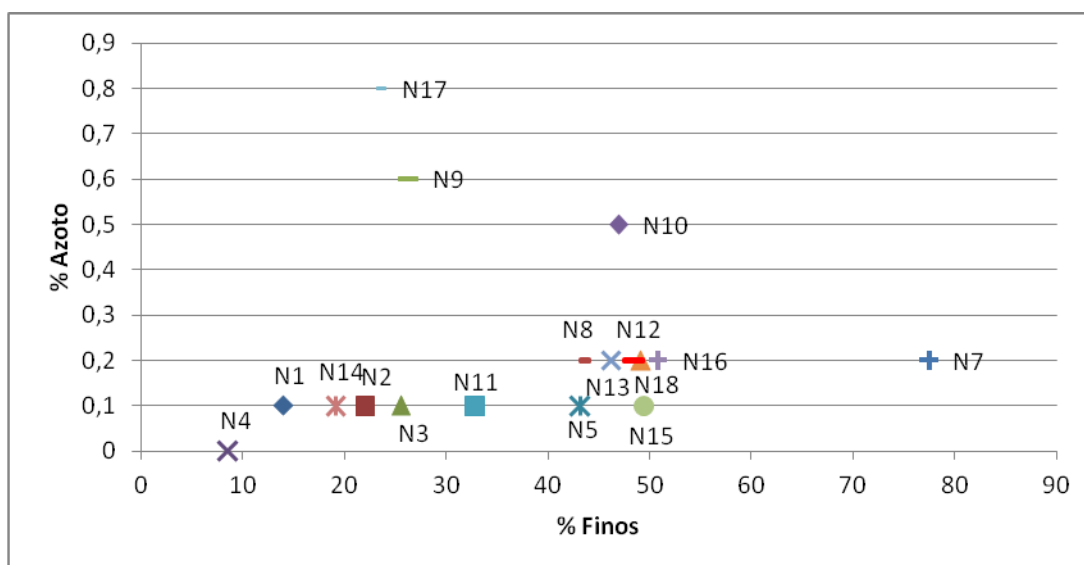


Figura 48: Representação da % Finos vs % Azoto

## Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte-Alter do Chão: Contribuição dos Solos

Pela observação do gráfico anterior (Figura 48), verifica-se que a percentagem de N presente nos solos é independente da sua granulometria, pois não se relaciona com a percentagem de finos da amostra.

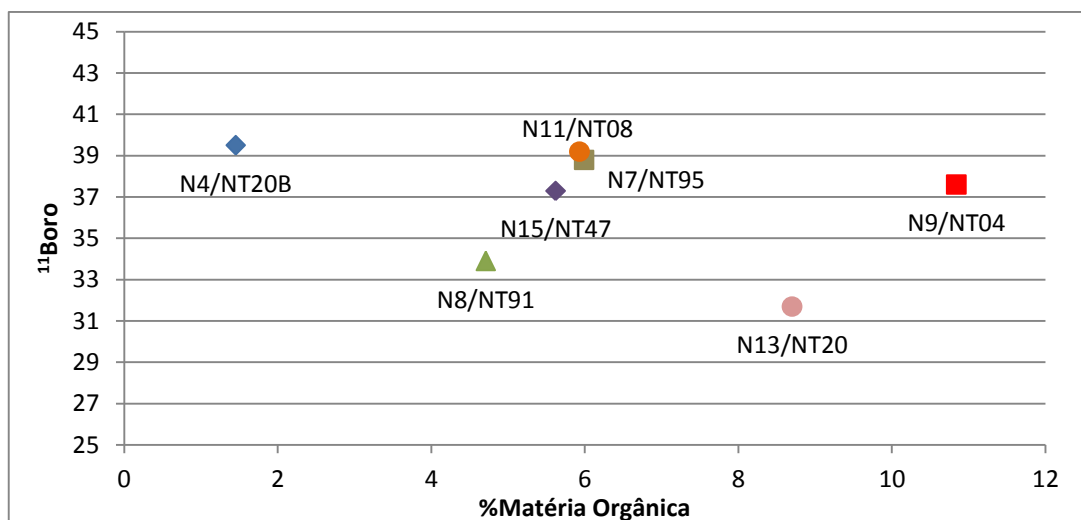


Figura 49: Representação da % Matéria Orgânica vs  $^{11}\text{B}$

Pela observação do gráfico anterior (Figura 49), verifica-se que a percentagem de Matéria Orgânica presente nos solos é independente do isótopo  $^{11}\text{B}$ , pois não se relaciona com a percentagem de Matéria orgânica.

Também se verifica que os valores de Boro mais elevados estão localizados na parte Norte do Sistema Aquífero (Figura 43), que corresponde ao mesmo local onde existe mais Matéria Orgânica e maior percentagem de azoto.

O Boro no solo está dependente de vários fatores, como por exemplo da matéria orgânica. Esta é a mais importante fonte de boro, especialmente se tiver solos finos. O boro pode ser adsorvido pelos minerais de argila como também pela Matéria Orgânica.

## 7. Conclusão

As conclusões deste trabalho têm em conta as três campanhas (1ª, 2ª e 3ª) em análise efetuadas ao sistema aquífero Monforte- Alter do Chão e realizadas em setembro de 2010, em março/maio de 2011 e em julho de 2015 respetivamente.

Foram feitas análises às águas recolhidas da massa de água Monforte – Alter do Chão. As águas como circulam entre rochas gábricas e rochas carbonatadas apresentam composição química variada, provavelmente associadas à zona de recarga.

Com a finalidade de se conseguir distinguir as diferentes fontes de poluição do aquífero por nitrato, foram utilizadas técnicas isotópicas inovadoras (em  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , e  $\delta^{11}\text{B}$ ) e ferramentas geoquímicas tradicionais.

Concluiu-se que o Sistema Aquífero Monforte - Alter do Chão continha altas concentrações de nitratos com origens distintas tais como: fossas sépticas, adubos orgânicos, nitratos naturais presentes nos solos ou presentes em fertilizantes químicos.

Quanto à 1ª campanha, as águas analisadas revelaram concentrações de nitratos superiores a 50 mg/L, sendo superiores ao permitido por lei, que admite valores para concentrações de nitratos inferiores ou iguais a 50 mg/L.

Ainda sobre a 1ª campanha, as amostras que revelaram maiores concentrações de nitratos foram as das estações 370/33, perto de Alter do Chão, e as estações 384/106, 384/44 e 384/20, perto de Monforte.

Relativamente à 1ª campanha, e perante os resultados obtidos das análises feitas às águas recolhidas em setembro de 2010, concluiu-se haver origens distintas de nitratos. Sendo que tinham origem em fertilizantes e solos ou efluentes animais ou domésticos. Algumas análises revelaram ter origem em fossas sépticas ou adubos orgânicos, vindos por exemplo, da atividade pecuária ou de efluentes urbanos. De referir que, a origem de nitratos na estação 384/106 mostrou que essa origem vinha do solo, vinda por exemplo, de alguma contaminação orgânica. Algumas amostras também revelaram nitratos com origem no solo ou em fertilizantes, presumivelmente originários de atividades agrícolas.

Quanto à 2ª campanha, foram feitas às águas análises com assinatura isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ . Estas mostraram que os nitratos contidos nas águas tinham origem de efluentes animais e domésticos. Para se conseguir determinar uma origem mais precisa da fonte contaminante, fez-se análises aos isótopos de  $\delta^{11}\text{B}$ , sendo que se concluiu que a origem da contaminação era proveniente de suiniculturas. Também se observou uma forte contaminação microbiológica, provavelmente proveniente de efluentes urbanos.

De referir que os resultados da concentração de nitratos nas águas da 2ª campanha foram inferiores aos conhecidos na 1ª campanha.

Relativamente às campanhas 1 e 2, não foi possível descobrir nenhuma ligação entre: as diferentes origens de nitratos, as concentrações de nitrato e os restantes parâmetros analisados nas águas.

Relativamente à 3ª campanha, foram feitas análises às águas recolhidas no sistema aquífero Monforte-Alter do Chão, como também às amostras recolhidas do solo.

As estações das amostras recolhidas na 3ª campanha, que tiveram concentrações mais elevadas de nitratos nas águas foram: 384/20 e 384/82, perto de Monforte e a estação 370/04 perto de Alter do Chão.

As amostras da 3ª campanha também revelaram a origem da contaminação vinda de atividade pecuária ou de efluentes urbanos e de fertilizantes.

Relativamente à 3ª campanha, os valores de concentração de nitratos nas águas foram inferiores aos valores da 2ª campanha. Concluindo, a concentração de nitratos nas águas foi diminuindo ao longo dos anos, resultando provavelmente da dispersão dos nitratos nas águas.

Quanto aos solos analisados na 3ª campanha estes revelaram que: a percentagem de finos variava de 14% a 50,83%, sendo a amostra com mais percentagem de finos a N16, localizada próximo de Cabeço de Vide. A percentagem de matéria orgânica variava de 1,45% a 17,41%, sendo a amostra com mais percentagem de M.O a N17, também localizada em Cabeço de Vide. A percentagem de argila variava de 0,92% a 8,04%, sendo a amostra com mais percentagem de argila a N7, perto de Vaiamonte. A percentagem de  $\delta^{15}\text{N}$  variava de 0.8 a 7.9%, sendo a amostra com mais percentagem de  $\delta^{15}\text{N}$  a N9, localizada perto de Alter do Chão e sendo o mesmo ponto de amostragem onde a concentração de nitratos foi mais elevada nas análises feitas às águas. A percentagem de  $^{13}\text{C}$  teve valores a variar desde -23.6 a -28.6, manifestando ter origem orgânica, sendo a amostra com mais percentagem de  $^{13}\text{C}$  a N2, perto de Monforte, revelando que o N pode ter origem nos solos.

Ainda sobre a 3ª campanha, verificou-se existir uma relação entre a Matéria Orgânica, a percentagem de azoto e o Boro, ambos existentes na parte norte do sistema aquífero, reforçando que é esta a zona com maior contaminação por nitratos e que pode ser derivada de suiniculturas.

O sistema aquífero Monforte – Alter do Chão é conhecido na sua maioria pela ocupação do solo com atividade pecuária do tipo bovino. A adsorção do isótopo  $^{11}\text{B}$  pelos solos pode ter alguma importância pois pode disfarçar a verdadeira fonte de azoto para a Massa de Água. A corroborar esta hipótese está a ocorrência de correlação positiva entre a concentração da matéria orgânica do solo e a concentração de N, por sua vez relacionadas com os valores de  $^{11}\text{B}$ .

## 8. Bibliografia

- Addiscott, T.M., Whitmore, A.P., Powlsen, D.S., (1991). *Farming, Fertilizers and the Nitrate Problem*. CAB International, Wallingford, 170pp.
- Almeida, C.; Mendonça, J. J. L.; Jesus, R.M. & Gomes, A. J. (2000). *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental*. INAG / CGUL, Lisboa. 661 p.
- Barth, S., (1998). *Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater*. *Water Res.* 32, 685–690.
- Bassett, R.L., (1990). *A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron*. *Appl. Geochem.* 5, 541–554.
- Basset, R.L., Buszka, P.M., Davidson, G.R., Chong-Diaz, D., (1995). *Identification of groundwater solute sources using boron isotopic composition*. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2915–2922.
- Camargo, F.A; Gianello, C.; Vidor, C. (1997). *Erros potenciais na estimativa da mineralização do nitrogénio do solo*. Ciência Rural, Santa Maria.
- Carreira, P.M., Nunes, D., Valério, P., Araújo, M.F. (2009). *A 15-year record of seasonal variation in the isotopic composition of precipitation water over continental Portugal*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Volume 281, Issue 1, pp 153-156.
- Carvalho, A.H., Costa, A.M. (1998). *Sistema Aquífero de Monforte - Alter do Chão*. Uma das áreas de intervenção detalhada do IGM no projecto de Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo. Comunicação 4º Congresso da Água.
- Carvalho, M.R., Marques, J.M., Carreira, P.M., Matias, M.J., Rocha, L. (2007). *A modelação hidrogeoquímica no desenvolvimento e protecção de recursos hidrominerais: aplicação às águas minerais de Cabeço de Vide (Portugal)*. In: Chaminé, H.I., Carvalho, J.M. (Eds.). *O valor acrescentado das Ciências da Terra no termalismo e no engarrafamento da água*. II Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo. Departamento de Engenharia Geotécnica/Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada, Instituto Superior de Engenharia do Porto, pp. 351-367. ISBN: 978-989-20-0892-9.
- Clark I, Fritz P. (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. 1st ed. New York: CRC Press.
- Comissão Europeia. (2003). *Aplicação da Directiva 91/676/CEE do Conselho Relativa à Protecção das Águas Contra a Poluição Causada por Nitrato de Origem Agrícola - Síntese dos Relatórios dos Estados-Membros Relativos a 2000*. 14 pp.
- Costa, J. B., (1991). *Caracterização e constituição do solo*. Serviços de Educação da Fundação Calouste de Gulbenkian. 6ª Edição. Lisboa, 527 pp.
- Costa, I.R., Barriga, F., Mata, J., Munhá, J.M., (1993). *Rodingitization and serpentinization processes in Alter-do-Chão Massif (NE Alentejo)*. In: Noronha, F., Marques, M., Nogueira, P. (Eds.), *Actas da IX Semana de Geoquímica [Proc. IX Geochemical Week]*. Universidade do Porto. Faculdade de Ciências. Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, PP. 27–31
- Craig, H. (1961) – *Isotopic variation in meteoric waters*. *Science*, 133.
- Dan-Hassan M, Olasehinde P, Amadi A, Yisa J, Jacob J. (2012). *Spatial and temporal distribution of nitrate pollution in groundwater of Abuja, Nigeria*. *Int J Chem*;4:104.
- Directiva 91/676/CEE do Conselho relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitrato de origem agrícola – Síntese dos relatórios dos Estados Membros relativos a 2000, 2003.



Environmental Performance of Agriculture in OECD Countries since 1990: Main Report, 2008.

ERHSA (2003) – *Relatório do Projecto de Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo*. Relatórios/CD e Atlas. CCDR Alentejo, Évora, 2003.

Fahrner, S. (2002). *Groundwater Nitrate Removal Using a Bioremediation Trench*. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, University of Western Australia. 125 pp.

Fernandes, J. (2001). *Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão. Fichas dos Sistemas Aquíferos do Alentejo – Anexo II do Relatório Técnico do ERHSA (IGM)*. Évora, 139 pp.: Publicado pela Comissão de Coordenação da Região Alentejo.

Fernandes, J., Francés, A. (2009). *Sistema Aquífero Monforte-Alter do Chão : resultados obtidos no âmbito do Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo*, ERHSA. AHR Tejo.

Fernandes, P., Carvalho, M.R., Silva, C., Lopes, A.R., Jesus, M.R., Fialho, R. (2017) *Application of nitrogen and boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in Monforte - Alter do Chão Aquifer System, Portugal*. Journal "Sustainable Water Resources Management" (SWARM), Springer, Special Issue: "Sustainable Water Resources: practice, issues and challenges". Em publicação.

Foster SSD, Young CP. *Groundwater contamination due to agricultural land-use practices in the United Kingdom*. UNESCO Studies & Reports Hydrology, 30; 1980268–82.

Garten, C. T.; Cooper, L. W.; Post, W. M.; Hanson, P. J. (2000) *Climate controls on forest soil C isotope ratios in the southern Appalachian mountains*. Ecology, v.81, p.1108-1119.

GONÇALVES, F. E. (1973). - *Carta Geológica de Portugal na escala de 1:50000 e notícia explicativa da folha 32-B (Portalegre)*. Lisboa (Portugal): Serviços Geológicos de Portugal.

GONÇALVES, F. Z. (1975). - *Carta Geológica de Portugal na escala de 1:50 000 e notícia explicativa da folha 32-D (Sousel)*. Lisboa (Portugal): Serviços Geológicos de Portugal.

Gonfiantini, R., (1981). *The  $\delta$ -notation and the mass-spectrometric measurement techniques*. in: *Stable isotope hydrology, deuterium and oxygen-18 in the water cycle*. J. R. Gat & R. Gonfiantini (eds.) IAEA, Vienna. Technical Report Series Nº 210: 35-84.

Hooda, P., Edwards, A., Anderson, H., & Miller, A. (2000). *A review of water quality concerns in livestock farming areas*. Science of Total Environment, 250(1), 143-167.

Jiang ZM, Lv L, Zhang WM, Du Q, Pan BC, Yang L, et al. (2011). *Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups*. Water Res;45:2191–8.

Kendall, C. C. (1998.). *Fundamentals of Isotope Geochemistry*. In *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam. pp. 51-86.: Elsevier Science B.V.

Kendall, C., Aravena, R., (2000). *Nitrate isotopes in groundwater systems*. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Publishers., Boston, pp. 261–297 (Chapter 9).

Kendall, C., Caldwell, E.A. (1998). *Fundamentals of Isotope Geochemistry*. In [HYPERLINK "https://webmail.fc.ul.pt/owa/redir.aspx?C=c495083810394a14ab153aa132437535&URL=http%3a%2f%2fwwwrcamnl.wr.usgs.gov%2fisoig%2fisopubs%2fitchinfo.html"](https://webmail.fc.ul.pt/owa/redir.aspx?C=c495083810394a14ab153aa132437535&URL=http%3a%2f%2fwwwrcamnl.wr.usgs.gov%2fisoig%2fisopubs%2fitchinfo.html) \t "\_blank" *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* , C. Kendall and J. J. McDonnell (Eds.) Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp. 51-86.

- Kendall C, Elliott EM, Wankel SD. (2007). *Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems*, Ch12. In Michener RH, Lajtha K, editors. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd ed. Blackwell Publishing; 375-449.
- Komor, S.C., (1997). *Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota*. *J. Environ. Qual.* 26, 1212–1222
- Kristensen, E., (1990). *Characterization of biogenic organic matter by stepwise thermogravimetry (STG)*. *Biogeochemistry*, 9, 135-159.
- Kristensen, E., (1994). *Decomposition of macroalgae, vascular plants and sediment detritus in seawater: use of stepwise thermogravimetry*. *Biogeochemistry* 26, 1-24.
- Magalhães, P.C. (2009). *Gestão de fertilizantes de libertação gradual de nutrientes em relvados municipais*. Dissertação de Mestrado. Escola Superior Agrária. Instituto Politécnico de Bragança. Bragança.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J.M., Goff, F.E., Basto, M.J., LNEC – Proc. 0607/1/17628 | 59 Graça, R.C., Aires-Barros, L., Rocha, L. (2008). *Origins of High pH Mineral Waters from Ultramafic Rocks, Central Portugal*. *Applied Geochemistry*, Vol. 23, pp. 3278- 3289.
- Martínez-Espinosa, R., Cole, J., Richardson, D., Watmough, N. (2011). *Enzymology and ecology of the nitrogen cycle*. *Biochemical Society Transactions*, 39, 175-178.
- Mayer, B, Bollwerk, S.M., Mansfeldt, T., Hutter, B. Veizer, J. (2001). *The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors*. *Geochim. Cosmochim. Acta*: 2743-2756.
- Mendes, B. & Oliveira, J.F.S., (2004) – *Qualidade da água para consumo humano*. Lidel, Edições Técnicas, Lda, Lisboa.
- Nestler A, Berglund M, Accoe F, Duta S, Xue DM, Boeckx P, et al. (2011). *Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies*. *Environ Sci Pollut Res*;18:519–33.
- Odum, E. P., (1997) – *Fundamentos de Ecologia*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- PDM (2011) – “1ª Revisão do Plano Director Municipal de Alter do Chão – Caracterização e Diagnóstico”. Câmara Municipal de Alter do Chão, Junho de 2011, 296 pp.
- PGRHT (2011) — “*Plano de Gestão da Região Hidrográfica do Tejo*”, Ministério de Agricultura do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Agência Portuguesa do Ambiente, Administração da Região Hidrográfica do Tejo.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F., (1991). *Nitrate reduction in an unconfined aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modelling*. *Water Resources Research* 27, 2027–2045.
- Powers, J. S.; Schlesinger, W. H. (2002). *Geographic and vertical patterns of stable carbon isotopes in tropical rain forest soils of Costa Rica*. *Geoderma*, v.109, p.141-160.
- Raposo, J., Nunes, A. (1978). *Balanço Hídrico do Continente*. Lisboa (Portugal): Comissão Nacional do Ambiente.
- Ribeiro, L., Paralta, E., Nascimento, J., Amaro, S., Oliveira, E., Salgueiro, A.R. (1991). *A Agricultura e a Delimitação Das Zonas Vulneráveis ao Nitrato de Origem Agrícola Segundo a Directiva 91/676/CE de 12 de Dezembro de 1991*. Disponível em: grupo.us.es/ciberico/archivos\_acrobat/sevilla3ribeiro.pdf

## Origem de Nitratos na Massa de Água Monforte-Alter do Chão: Contribuição dos Solos

---

- Rodrigues, E.; Justino, A.; Santana, V., (2001) – *Gestão e Ambiente - a Água e a Indústria*. Editora Pergaminho, Lda, Cascais.
- Saam, H., Mark Powell, J., Jackson-Smith, D. B., Bland, W. L., & Posner, J. L. (2005). *Use of animal density to estimate manure nutrient recycling ability of Wisconsin dairy farms*. *Agricultural Systems*, 84(3), 343-357.
- Santos, J.Q. (1991). *Fertilização – Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. Coleção Euroagros Publicações Europa-América. Lisboa
- Sequeira, E. M., (1997). *O Ambiente e a Agricultura*. Site disponível: STE (Última actualização: 12 Jun. 1997), URL: <http://www.ste.pt/a970704.html>. Consultado em 15 Out. 2002.
- Serrano, S. (1997). *“Hydrology for Engineers, Geologists and Environmental Professionals An Integrated Treatment of Surface, Subsurface, and Contaminant Hydrology”*. HydroScience Inc., 452 PP.
- Showers WJ, Genna B, McDade T, Bolich R, Fountain JC. (2008). *Nitrate contamination in groundwater on an urbanized dairy farm*. *Environ Sci Technol*;42(13):4683–8.
- Silva, C., Fernandes, P., Carvalho, M. (2011). *Directiva Nitratos - Determinação da origem do nitrato no sistema aquífero Monforte - Alter do Chão utilizando técnicas isotópicas – Relatório Final*. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Centro de Geologia., 7 PAGEREF \_Toc307474713 h 6 pp.
- Sinaj, S., Richner, W., Flisch, R., & Charles, R. (2009). *Données de base pour la fumure des grandes cultures et des herbages*. *Revue suisse Agric*, 41(1), 98.
- Stevenson, F.J. e Cole, M.A. (1999). *Cycles of soil – carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. 2ª edition. United States of America.
- Stigter, T., Ribeiro, L., & Carvalho Dill, A. (2006). *Application of a groundwater quality index as na assessment and communication tool in agro-environmental policies –Two Portuguese case studies*. *Journal of Hydrology*, 327(3), 578-591.
- Tisdale, S.L.; Nelson, W.L. Beaton, J.D. (1985). *Soil Fertility and Fertilizers*. 4ª ed. Macmillan Publishing Company. New York.
- Vengosh, A., (1998). *Boron isotopes and groundwater pollution*. *Water Environ. News* 3, 15–16.
- Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R., (1994). *Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater*. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1968– 1974.
- Vengosh, A., Barth, S., Heumann, K.G., Eisenhut, S. (1999). *Boron isotopic composition of freshwater lakes from Central Europe and possible contamination sources*. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27, 416– 421.
- Vogel, J. C. (1993). *Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis*. In: Ehleringer, J. R.; Hall, A. E.; Farquhar, G. D. (ed.). *Stable isotopes and plant carbon – Water relations*. San Diego: Academic Press. p.29-38.
- Wakida FT, L. D. (2005). *Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study*. *Water Res.*
- Walworth J. (2013). *Nitrogen in Soil and the Environment*. College of Agriculture and Life Sciences
- Wassenaar L. (1995). *Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of N and O in NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*. *Applied geochemistry*, 10, 391-405.

Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H., Guinamant, J.-L., (2004). *Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach*. Journal of Contaminant Hydrology 72, 165–188.

Widory D, Petelet-Giraud E, Negrel P, Ladouche B. (2005). *Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis*. *Environmental Science and Technology*, **39**(2): 539–548.

**Sites:**

<https://www.ipma.pt/pt/agrometeorologia/info-mensal/>, acedido a 02/10/2015

<http://sniamb.apambiente.pt/Home/Default.htm>, acedido a 27/01/2016

<http://snirh.pt/>, acedido a 17/03/2016

[http://www.cienciaviva.pt/img/upload/agua\\_subterranea\\_inneg.pdf](http://www.cienciaviva.pt/img/upload/agua_subterranea_inneg.pdf), acedido a 24/05/2016

## Anexos

### Anexo I: Estações amostradas das águas e solos.

	Águas				Solos		
	x	y	estação	Refª amostra	x	y	estação
<b>1ª e 2ª Campanha</b>	247717	241756	<b>370/20</b>	<b>NT 20</b>	260278	232428	<b>N1</b>
	245043	246524	<b>370/33</b>	<b>MT M</b>	260234	232789	<b>N2</b>
	240930	247516	<b>370/4</b>	<b>NT 04</b>	260532	233775	<b>N3</b>
	241820	247777	<b>370/AC</b>	<b>NT 33</b>	259531	235432	<b>N4</b>
	244335	243526	<b>370/51</b>	<b>NT 51</b>	258189	233921	<b>N5</b>
	250042	240356	<b>371/47</b>	<b>NT 47</b>	257486	234464	<b>N6</b>
	252547	238971	<b>384/105</b>	<b>NT 105</b>	257406	235530	<b>N7</b>
	260614	232202	<b>384/106</b>	<b>NT 106</b>	254600	237120	<b>N8</b>
	259531	235432	<b>384/20</b>	<b>NT 20B</b>	240848	247693	<b>N9</b>
	260532	233775	<b>384/82</b>	<b>NT 82</b>	241040	247362	<b>N10</b>
	255363	235311	<b>384/28</b>	<b>NT 28</b>	241150	248540	<b>N11</b>
	258008	233922	<b>384/44</b>	<b>NT44</b>	248032	241331	<b>N12</b>
	254600	237120	<b>384/91</b>	<b>NT 91</b>	247717	241756	<b>N13</b>
	257406	235530	<b>384/95</b>	<b>NT 95</b>	247900	241200	<b>N14</b>
	241150	248540	<b>370/08</b>	<b>NT 08</b>	250042	240356	<b>N15</b>
<b>3ª Campanha</b>	241040	247362	<b>ZI</b>	<b>NT 07</b>	250798	240790	<b>N16</b>
	247900	241200	<b>RCV</b>	<b>NT 05</b>	248662	241958	<b>N17</b>
	250042	240356	<b>Charco</b>	<b>NT 47</b>	252547	238971	<b>N18</b>
	254600	237120	<b>Novo</b>	<b>NT 91</b>			
	240848	247693	<b>Lago</b>	<b>NT 04</b>			
	241150	248540	<b>Estoril</b>	<b>NT 08</b>			
	247717	241756	<b>370/20</b>	<b>NT 20</b>			
	259531	235432	<b>384/20</b>	<b>NT 20B</b>			
	260532	233775	<b>384/82</b>	<b>NT 82</b>			

**Anexo II: Parâmetros físico-químicos determinados e concentração das espécies de carbono dissolvidas nas águas das estações amostradas, em Setembro 2010.**

<b>Estação</b>	<b>Referência da amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>pH campo</b>	<b>Condutividade (uS/cm)</b>	<b>Alcalinidade (mg/L)</b>	<b>CO2 livre</b>
370/04	NT04	20,3	6,98	711	340	21,9
370/20	NT 20	19,3	7,57	665	374,5	3,4
370/33	MT M	26,8	7,23	1153	215,5	12,6
370/51	NT 51	19,3	6,96	640	303	1,4
370/AC	NT 33	19,3	7,24	663	225,5	1,1
371/47	NT 47	19,4	7,43	656	367,5	1,1
384/20	NT 20B	20,7	7,41	744	226	10,4
384/28	NT 28	20,1	7,14	558	241,5	1,8
384/44	NT44	20,7	7,11	687	270,5	1,2
384/82	NT 82	24,8	6,99	424	129,5	0,6
384/91	NT 91	24,6	7,43	656	259,5	0,5
384/95	NT 95	19,1	7,34	555	246	1,2
384/105	NT 105	19,9	7,81	579	264	1,0
384/106	NT 106	20,9	6,90	675	225,5	1,4

**Anexo III: Parâmetros físico-químicos determinados e concentração das espécies de carbono dissolvidas nas águas das estações amostradas, em Março e Maio de 2011**

<b>Estação</b>	<b>Referência da amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>pH campo</b>	<b>Condutividade (uS/cm)</b>	<b>Alcalinidade (mg/L)</b>
370/04	NT 04	18,8	6,74	709	288
370/08	NT 08	15,8	7,20	552	385
370/20	NT 20	17,7	7,57	690	427
370/33	MT M	24	6,70	1398	248
370/51	NT 51	18,2	6,83	607	257
370/AC	NT 33	14,3	7,99	428	211
371/47	NT 47	29,4	8,39	796	426
384/20	NT 20B	22,4	6,77	1131	325
384/28	NT 28	18,7	6,96	1131	212
384/44	NT44	15,3	6,97	582	242
384/82	NT 82	14,2	6,52	340	104
384/91	NT 91	27,5	7,47	682	271
384/95	NT 95	15,5	7,11	455	220
384/105	NT 105	16	7,14	560	292
384/106	NT 106	12,8	7,55	591	251

**Anexo IV: Parâmetros físico-químicos determinados e concentração das espécies de carbono dissolvidas nas águas das estações amostradas, em Julho de 2015.**

Nome	Estação	Temperatura (°C)	pH campo	Condutividade (uS/cm)	Alcalinidade (mg/L)	CO <sub>2</sub> livre
LAGO	NT 04	21,7	6,82	811,2	317	35,2
ESTORIL	NT 08	18,5	7,01	667,1	306,5	56,4
370/20	NT 20	19,8	7,47	815,2	418,5	13
CHARCO	NT 47	33,5	8,75	1366		
384/20	NT 20B	20,8	6,93	901,6	256	32,8
384/82	NT 82	25,9	7,14	356	86,5	49,4
NOVO	NT 91	23,3	7,18	519,3	206	35,6
ZI	NT 07	19,5	6,82	720,3	338	22,8
RCV	NT 05	25,5	8,4	740,2	420	



**Anexo V: Parâmetros analisados para a caracterização dos solos**

Estação	%Finos	%M.O labil	%M.O refractária	%M.O	%Argila	<sup>15</sup> N (‰)	<sup>13</sup> C (‰)	NO <sub>3</sub> (‰)	% N	rp
N1	14	2.78	4.29	7.07	0.96	6.9	-26.9	30.5	0.1	0.61
N2	22.07	2.26	1.21	3.47	2.22	2.7	-28.6	11.95	0.1	0.35
N3	25.52	2.24	2.63	4.87	3.89	6.1	-27.3	27	0.1	0.54
N4	8.52	0.65	0.8	1.45	0.92	1	-27.6	4.42	0	0.55
N5	43.16	1.69	1.28	2.97	3.5	5.7	-26.6	25.24	0.1	0.43
N6	48.5	1.8	1.85	3.65	4.8	5.6	-23.6	24.8		0.51
N7	77.47	3.14	2.86	5.99	8.04	2.8	-24.8	12.4	0.2	0.48
N8	43.16	2.67	2.04	4.71	4.87	4.7	-27.8	20.8	0.1	0.43
N9	26.27	6.24	4.6	10.84	1.46	7.9	-24.9	34.9	0.6	0.42
N10	46.96	7.55	5.29	12.84	4.32	3.4	-26.8	15	0.5	0.41
N11	32.79	2.98	2.95	5.93	3.26	4.6	-27.8	20.3	0.1	0.5
N12	49.12	3.9	3.31	7.21	7.65	5.3	-24.1	23.47	0.2	0.46
N13	46.21	4.56	4.13	8.7	5.42	0.8	-27.8	3.54	0.2	0.48
N14	19.16	2.49	1.99	4.47	2.12	5.8	-26.5	25.68	0.1	0.44
N15	49.46	2.95	2.67	5.62	6.81	5.6	-24.4	24.8	0.1	0.47
N16	50.83	4.03	2.76	6.79	6.91	5.6	-23.6	24.8	0.2	0.41
N17	23.19	8.55	8.86	17.41	2.28	1	-25.4	4.42	0.8	0.51
N18	48.41	2.41	2.63	5.04	4.41	3.3	-27.1	14.61	0.2	0.52

**Anexo VI: Razões Isotópicas de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  determinadas nos nitratos dissolvidos nas águas e concentração do ião nitrato das estações amostradas em 2010, 2011 e 2015**

**TABELA de Setembro de 2010**

Estação	Ref. Amostra	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\text{NO}_3$ as N (mg/L)
370/04	NT 04	6,14		21
370/08	NT 08			
370/20	NT 20	6,27		12
370/33	NT 33	16,73	10,51	96
370/51	NT 51	2,85	9,2	33
370/AC	NT AC	14,59	13,73	16
371/47	NT 47	12,19	15,37	<10
384/20	NT 20B	13,91		22
384/28	NT 28	3,66	9,13	37
384/44	NT 44	4,93	13,06	50
384/82	NT 82	14,17	13,3	21
384/91	NT 91	5,19		22
384/95	NT 95	5,59		34
384/105	NT 105	3,86	10,36	24
384/106	NT 106	8,74	9,31	66

**TABELA de Março/ Maio de 2011**

Estação	Ref. Amostra	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\text{NO}_3$ as N (mg/L)
370/04	NT 04	7,82	9,02	32
370/08	NT 08	7,14		15
370/20	NT 20	9,37	10,73	13
370/33	NT 33			28
370/51	NT 51	4,34	8,03	28
370/AC	NT AC	16,18	10,29	<10
371/47	NT 47	9,52		<10
384/20	NT 20B	12,26	7,69	46
384/28	NT 28	3,51	6,23	32
384/44	NT 44	3,84	5,65	46
384/82	NT 82	8,68	5,85	40
384/91	NT 91	2,94	7,63	36
384/95	NT 95	3,89	9,32	20
384/105	NT 105	3,56	6,73	24
384/106	NT 106	7,44	10,21	46

**TABELA de Julho de 2015**

<b>Ref. Amostra</b>	<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> (‰)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> (‰)</b>	<b><math>\text{NO}_3</math> as N (mg/L)</b>
N1	3,58	1,86	7,13
N3	-8,56	-0,58	0,41
N4	NA	NA	<0.01
N5	NA	NA	0,03
N9	NA	NA	<0.01
N10	5,88	-1,89	0,5
N11	7,68	-0,44	0,5
N13	NA	NA	0,1
N15	15,15	11,41	5,03
N16	NA	NA	0,01
N17	NA	NA	0,02
NT 82	11,09	10,22	7,85
NT 20	8,19	5,33	3,73
NT 07	5,15	4,34	3,69
NT 91	3,44	5,20	5,54
NT 20B	19,38	12,41	8,68
NT 04	10,75	4,19	10,9

**Anexo VII: Razões isotópicas de  $\delta^{11}\text{B}$  nas águas das estações do Sistema Aquífero Monforte – Alter do Chão, amostradas em Março/Maio/2011; SD = *standart desviation* (desvio padrão dos resultados).**

Estação	Amostra	$\delta^{11}\text{B}$	2*SD
Ref. Ex-INAG	N. Ref.	‰	‰
370/04	NT 04	37,6	3,4
370/08	NT08	39,2	4,0
370/20	NT 20	31,7	2,2
384/44	NT 44	32,0	6,5
384/95	NT 95	38,8	3,2
384/105	NT 105	28,5	4,6
384/106	NT 106	41,0	4,2
370/202	NT202	44,0	2,6
370/33	NTM	39,4	1,8
384/91	NT91	33,9	2,8
371/47	NT47	37,3	1,2
384/20	NT20B	39,5	1,4

## Anexo VIII: Elementos químicos

**TABELA de Julho de 2015**

Amostras		Na (mg/L)	Cl (mg/L)	Ca (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)
384/82	NT82	23,1	28,1	32	7,85	11,9	1,51	9,96
370/20	NT 20	11	20,5	48,2	3,73	15,9	0,45	83,2
ZI	NT 07	13,6	18	89,2	3,69	24	0,85	25,2
NOVO	NT 91	13,1	13,7	79	5,54	15,9	3,08	14,8
CHARCO	NT 47	18,4	66,8	9,7	0,04	40,2	11,8	242
RCV	NT 05	11,3	20,8	35,4	0,81	14,8	0,44	87,2
ESTORIL	NT 08	14,9	17	97	2,93	17,8	1,55	28,4
384/20	NT 20B	28,5	73,3	120	8,68	65,4	12,9	27,4
LAGO	NT 04	28,8	37,8	103	10,9	36	3,46	35,2

**TABELA de Setembro de 2010**

Amostra	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	F (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> (mg/L)
NT 04	16,8	1,24	107	26,2	19	10	0,5	21	<0,02
NT 20	9,94	0,51	41,5	70,1	14	10	0,1	12	<0,02
NT 20B	26,4	7,32	98,3	22,3	68	49	1,2	22	<0,02
NT 28	12,9	1,12	99,6	11,9	14	15	0,3	37	<0,02
NT 33	23,2	0,6	78	35,1	36	10	0,2	16	<0,02
NT 44	17,3	3	117	12,3	21	23	0,3	50	0,04
NT 47	8,38	0,71	27,5	72	18	10	<0,1	10	0,58
NT 51	15,4	1,18	103	20,3	20	15	0,3	33	<0,2
NT 82	28,7	1,65	38,8	12	34	10	0,5	21	<0,02
NT 91	17,6	1,02	82	24,9	16	10	0,5	22	<0,02
NT 95	23,4	2,68	73,5	22,6	14	29	0,4	34	<0,02
NT 105	15,2	1,12	73,9	30	25	19	0,3	24	0,4
NT 106	46,4	3,68	51,1	36,3	34	29	0,4	66	<0,02
NT M	34,6	4,52	108	59,2	130	68	1	96	<0,02

**TABELA Março/Maio de 2011**

<b>Campanha 2</b>	<b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	<b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	<b>Cl (mg/L)</b>
NT 04	32	35	22
NT 20	13	13	14
NT 20B	46	55	77
NT 28	32	12	11
NT 44	46	25	17
NT 47	10	10	16
NT 51	28	13	17
NT 82	40	19	24
NT 91	36	28	14
NT 95	20	13	12
NT 105	24	19	19
NT 106	46	31	51
NT M	28	83	170
NT 202	10	37	25
NT 08	15	14	15

